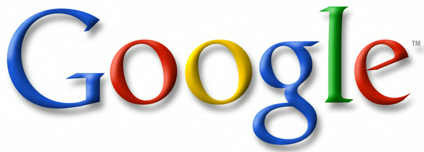
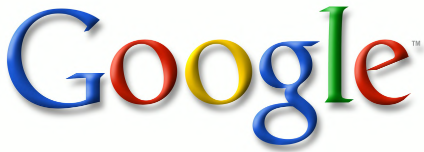
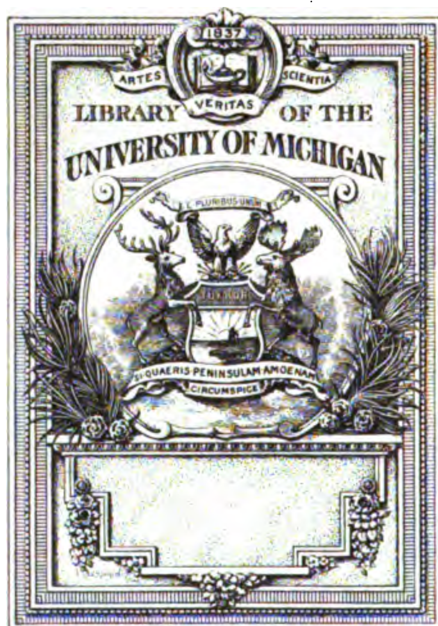





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1853.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1854.

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte, übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie und namentlich der analytischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Prof. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Justus Liebig. Hermann Kopp.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	**bedeutet :**	**Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Heidelberg.**
Ann. ch. phys.	**„**	**Annales de chimie et de physique, par Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.**
Ann. min.	**„**	**Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.**
Arch. Pharm.	**„**	**Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.**
Arch. ph. nat.	**„**	**Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.**
Berl. Acad. Ber.	**„**	**Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.**
Bull. géol.	**„**	**Bulletin de la société géologique de France. — Paris.**
Chem. Gaz.	**„**	**Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.**
Chem. Soc. Qu. J.	**„**	**The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.**
Compt. rend.	**„**	**Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.**
Dingl. pol. J.	**„**	**Polytechnisches Journal, herausgeg. von J. G. Dingler u. E. M. Dingler. — Stuttgart.**
Edinb. Phil. J.	**„**	**The Edinburgh New Philosophical Journal, conducted by Jameson. — Edinburgh.**
Jahrb. Miner.	**„**	**Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.**
Jahrb. pr. Pharm.	**„**	**Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Landau.**
Instit.	**„**	**L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.**
J. chim. méd.	**„**	**Journal de chimie médicale par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze et Robinet. — Paris.**
J. pharm.	**„**	**Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.**
J. pr. Chem.	**„**	**Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.**
N. Repert. Pharm.	**„**	**Neues Repertorium für Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — München.**
Petersb. Acad. Bull.	**„**	**Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.**

Pharm. Centr.	bedeutet :	Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Pharm. J. Trans.	"	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	"	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane and Francis. — London.
Phil. Trans.	"	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
Pogg. Ann.	"	Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.
Sill. Am. J.	"	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Vierteljahrsschr. pr. Pharm.	bedeutet :	Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet :	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. Pharm.	"	Zeitschrift für Pharmacie, herausgeg. vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Selen	Se=39,5
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Silber	Ag=108,1
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silicium	Si=21,3 **)
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7 *)	Lithium	Li=6,5	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=184
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tellur	Te=64,2
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 †)
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Titan	Ti=25
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Didym	D=48	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=208
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Erbium	E	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Gold	Au=197	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=58
Jod	J=127,1	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 ††)
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		
Kalium	K=39,2	Schwefel	S=16		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_2. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Physik und physikalische Chemie.

Cauchy (1) hat gezeigt, dafs eine von ihm im Jahre 1835 (2) publicirte Interpolationsmethode zur Berechnung der Unbekannten aus einer grofsen Zahl von Näherungsgleichungen des ersten Grades benutzt werden könne. J. Bienaymé (3) hat hiervon Veranlassung genommen, darauf aufmerksam zu machen, dafs jene Methode Cauchy's keineswegs die Methode der kleinsten Quadrate zu ersetzen vermöge, da sie nicht, wie diese, zu den wahrscheinlichsten Werthen führe. Wolle man aber noch die nach jener Methode gefundenen Werthe mittelst der Methode der kleinsten Quadrate verbessern, so werde die ohnehin beschwerliche Arbeit verdoppelt. Cauchy (4) erwidert, dafs seine Methode einen ganz besonderen Vorzug habe, welcher der Methode der kleinsten Quadrate abgehe, indem sie nämlich gleichzeitig die Werthe der Unbekannten und die Anzahl derselben, welche noch in die Rechnung aufzunehmen sei, gebe. Dieser Vorzug, welcher sich besonders in Anwendung auf convergente Reihen bewährt, macht, wie Bienaymé (5) weiter bemerkt, jene Interpolationsmethode

Allgemeines. Methode der kleinsten Quadrate.

(1) Compt. rend. XXXVI, 1114. — (2) Nouveaux exercises de mathématiques, Prague 1835; vergl. auch Liouville, Journal des mathématiques, II, 193, année 1837. — (3) Compt. rend. XXXVII, 5; Liouville, Journ. des mathém. pures et appliquées, XVIII, 299; im Ausz. Instit. 1853, 235. — (4) Compt. rend. XXXVII, 64 u. 100; im Ausz. Instit. 1853, 241. — (5) Compt. rend. XXXVII, 68 u. 197.

Methode der kleinsten Quadrate.

darum nicht mehr geeignet, die Methode der kleinsten Quadrate zu ersetzen. — Die erwähnte Discussion hat Cauchy (1) Veranlassung gegeben, über die Wahrscheinlichkeit mittlerer Resultate neue mathematische Entwickelungen zu geben, worin er manche Resultate der Theorie, welche vorher nur mit Hülfe von Reihen entwickelt waren, deren Convergenz man nicht versichert war, strenge beweist. Wir können hier nicht einmal die Resultate der Cauchy'schen Entwickelungen mittheilen, ohne die Grenzen dieser Berichte zu überschreiten. Es sei nur erwähnt, dafs Cauchy die Bemerkung von Laplace, dafs die Methode der kleinsten Quadrate auf die Combination von Beobachtungsresultaten anwendbar bleibe, welches auch das Gesetz der Wahrscheinlichkeit der Beobachtungsfehler sei, für ungenau erklärt, und mittelst willkürlich angenommener Wahrscheinlichkeitsgesetze seine Behauptung zu begründen sucht. Bienaymé (2) hat in einer ausführlichen Entgegnung Laplace in Schutz genommen. Das Integral $\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^a dt\,.\,e^{-t^2}$, welchem man stets als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Fehler begegne, sei eben nur ein bequemer Näherungsausdruck, und lasse sich keineswegs als nothwendig aus der Natur der Verhältnisse ableiten. Um die Anwendbarkeit der Methode der kleinsten Quadrate auch unter der Voraussetzung anderer Wahrscheinlichkeitsgesetze einzusehen, dürfe man freilich nicht, wie Cauchy gethan, solche Gesetze annehmen, welche der Natur der Sache nach bei Beobachtungen niemals eintreten; solche nämlich, bei welchen grofse Fehler gleich wahrscheinlich oder wahrscheinlicher, als kleine seien, und bei welchen die Wahrscheinlichkeit eines Mittelwerthes durch Vermehrung der

(1) Compt. rend. XXXVII, 198. 264. 326. 381. — (2) Compt. rend. XXXVII, 309; vgl. auch Liouville, Journ. des mathématiques pures et appliquées, XVII, 33.

Beobachtungszahl nicht gesteigert werden könne. Solche Gesetze würde man bei der Anschaffung und dem Gebrauch von Mefsinstrumenten sogleich erkennen und danach die letzteren verwerfen. Der zweite Hauptsatz aber der Laplace'schen Theorie, bemerkt Bienaymé weiter, dafs die Fehler proportional seien einer Function des Mittels der Quadrate der Unterschiede zwischen jedem möglichen Fehler und dem mittleren Fehler selbst, sei nicht auch ein näherungsweise, sondern ein in aller Strenge richtiger Satz, wie der genannte Mathematiker durch besondere mathematische Entwickelungen näher ausführt. Er bestreitet die Ansicht von Gaufs, dafs jenes Mittel der Quadrate ein willkürliches Mafs der Präcision sei, welchem man auch das Mittel aus jeder andern geraden Potenzensumme jener Unterschiede substituiren könne. Methode der kleinsten Quadrate.

Eine analytische Theorie der Methode der kleinsten Quadrate ist von Biver (1) gegeben worden. Dienger (2) hat eine Fortsetzung seiner Abhandlung über dieselbe Methode mitgetheilt. Von Michal (3) ist das Verfahren der Interpolation mittelst einer Gleichung, welche dem Geschlecht der Parabeln angehört, besprochen worden.

Von Pohl und Schabus (4) sind neue Tafeln zur Bestimmung der Capillardepression in Barometern berechnet worden. Der verticale Eingang enthält die Röhrenweiten von 2 bis 20 Millimeter Weite, von 0,2 zu 0,2 Millimeter fortschreitend, der horizontale Eingang enthält die Meniscushöhen von 0,1 bis zu 1,8 Millimeter, in Intervallen von 0,1 Millimeter. Molecularwirkungen. Capillaritätserscheinungen.

(1) Liouville, Journ. des mathématiques pures et appliquées, XVIII, 169. — (2) Grunert's Archiv XIX, 197 u. 211. — (3) Compt. rend. XXXVII, 185. — (4) Wien. Acad. Ber. IX, 834.

Sire (1) hat folgende Beobachtung gemacht : Wenn man auf gewöhnlichen Schwefeläther, der bei 32° C. in einer 2 bis 3 Centimeter weiten Glasröhre enthalten ist, einen Tropfen krystallisirbarer Essigsäure fallen läfst, so sieht man denselben, trotz des Dichtigkeitsunterschiedes, auf der Aetherfläche schwimmen, und, statt durch Verdampfung abzunehmen, sein Volum rasch vergröfsern, in vielen Fällen fast versechsfachen. Dieser Versuch konnte auch mit Schwefelsäurehydrat und mit Salpetersäure anstatt der Essigsäure angestellt werden.

Liefs man umgekehrt auf die genannten Säuren, nachdem sie bis etwa 40° erwärmt worden waren, Aethertropfen fallen, so sah man diese auf der Oberfläche der Säure umherlaufen, rasch an Volum abnehmen und mit der Oberfläche zusammenfliefsen (2).

Leidenfrost'scher Versuch (s. g. sphäroïdaler Zustand).

Seyffer (3) hat sich mit Studien über die sternförmige Gestalt, welche der Leidenfrost'sche Tropfen unter gewissen Bedingungen annimmt (4), beschäftigt. Er hat diese eigenthümliche Art stehender Wellen dadurch hervorgebracht, dafs er den Rand einer weiten, wenig concaven Schale von Neusilber, worin sich der Tropfen gebildet hatte, mit dem Violinbogen strich. Der Versuch gelang am besten, wenn die Schale zwar stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt war. Das Streichen scheint indessen nicht sowohl dazu gedient zu haben, einen Ton und dem zu Folge eine bestimmte Gestaltung des Tropfens, als vielmehr eine etwas anhaltende Erschütterung des Gefäfses zu Wege zu bringen. Die Vergleichung der Erscheinung mit den Klangfiguren möchte demnach wohl nicht ganz passend sein.

Endosmose.

In einer mehr kritisch gehaltenen als experimentellen Arbeit über Endosmose erwähnt Buchheim (5) einiger

(1) Compt. rend. XXXVII, 657; Instit. 1853, 377; Pogg. Ann. XC, 626; J. pr. Chem. LXI, 61. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12. — (3) Pogg. Ann. XC, 578. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 12. — (5) Archiv f. physiol. Heilk. XII, 217.

Versuche mit Collodiumhäuten, aus denen sich ergab, dafs die endosmotischen Aequivalente verschiedener Salzlösungen bezogen auf diesen porösen Stoff sich verhalten wie die Kräfte, womit diese verschiedenen Salze im trockenen Zustande das Wasser aus der damit gesättigten Luft anziehen; während Jolly (1) hinsichtlich des Durchgangsvermögens derselben Salzlösungen durch thierische Haut nahe das umgekehrte Verhältnifs gefunden hat. Endosmose.

A. Morin (2) hat Untersuchungen angestellt über die Endosmose verschiedener Flüssigkeiten durch poröse Wände, sowohl bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur, theils auch unter Mitwirkung electrischer Ströme. In physikalischer Hinsicht bemerkenswerthe Resultate hat er nicht mitgetheilt.

Brame (3) hat seine Mittheilungen über den utricularen Zustand der Materie (4) fortgesetzt. Derselbe (5) besprach die Analogieen zwischen dem utricularen, dem weichen und dem glasartigen Zustand fester Körper, und ferner (6) die Entstehung ungleich geformter Krystalle bei dem Uebergang einzelner Substanzen in den krystallisirten Zustand. Atomenlehre. Amorphismus und Krystallisation.

Becquerel (7) hat seine schon früher begonnenen Versuche (8) über die Nachbildung krystallisirter Mineralien durch die Einleitung langsam vor sich gehender chemischer Wirkungen fortgesetzt. — In ein nicht ganz luftdicht verschlossenes Glas brachte er eine sehr verdünnte Lösung von kiesels. Kali nebst einigen Stücken Gyps; durch den allmäligen Zutritt der Kohlensäure der Luft entstand Krystallbildung.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 16. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 100. — (3) Instit. 1853, 254. — (4) Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 313 f.; f. 1852, 5. — (5) Instit. 1853, 404. — (6) Compt. rend. XXXVII, 190. — (7) Compt. rend. XXXVI, 209; Instit. 1853, 41; Arch. ph. nat. XXII, 165; J. pr. Chem. LIX, 7. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1852, 6 ff.

Krystallbildung.

kohlens. Kali, und bei der Einwirkung desselben auf den schwefels. Kalk auskrystallisirender kohlens. Kalk; zugleich schied sich Kieselerde mit 12 pC. Wassergehalt, welche Glas ritzte, körnig und plattenförmig aus, und aufserdem sehr fein zertheilte Kieselerde von gleicher Härte, welche bei Behandlung mit heifser Kalilösung durchsichtige, im polarisirten Licht sich als doppelbrechend ausweisende Blättchen hinterliefs. — Das von ihm schon früher beschriebene, bei längerer Einwirkung einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf basisch-salpeters. Kupferoxyd sich bildende (1) himmelblaue Doppelsalz aus kohlens. Kupferoxyd und kohlens. Natron hatte er nun in bestimmbaren Krystallen erhalten, die gerade rhombische, an den Enden zugeschärfte Prismen waren. — Bei mehrmonatlicher Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von arsens. Ammoniak in gesättigter Lösung auf ein Stück Kreide bildeten sich auf dem letzteren deutliche durchsichtige Krystalle (schief rhombische Prismen von 93°, mit einer unter 73°35′ aufgesetzten Endfläche), welche an der Luft rasch unter Verlust von Wasser und von Ammoniak verwitterten, und von Becquerel für ein arsens. Doppelsalz von Kalk und Ammoniak gehalten werden. Andere kohlens. Erden verhielten sich dem kohlens. Kalk entsprechend. Das beschriebene arsens. Kalk-Ammoniak erhielt Becquerel auch bei mehrmonatlicher Einwirkung einer Lösung von arsens. Ammoniak (von 10° B.) auf eingetauchte Gypsplatten, auf welchen es sich dann nadelförmig absetzte. — Bei der Einwirkung einer gesättigten Lösung von einfach- oder zweifach-chroms. Kali auf Kalkstein, welcher mit basisch-salpeters. Kupferoxyd bedeckt war (2), bildeten sich zuerst hellgrüne mikroscopische Krystalle von chroms. Kupferoxyd, dann ein solches Salz in gleichfalls mikroscopischen braunrothen Krystallen. Ebenso dargestelltes Cyankupfer zeigte weinrothe oder dunkel-granatrothe Krystalle.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 8. — (2) Vgl. daselbst.

Krystallbildung.

Macé (1) sucht die langsame Bildung unlöslicher Verbindungen, so dafs Krystalle entstehen, in der Art zu bewirken, dafs er eine sehr verdünnte Flüssigkeit durch einen als Heber wirkenden Faden sehr langsam zu einer andern gleichfalls sehr verdünnten Flüssigkeit treten läfst. Die in dieser Weise bewerkstelligte allmälige Zuleitung von schwefels. Eisenoxydul zu salpeters. Bleioxyd oder Baryt gab Krystalle von schwefels. Bleioxyd und schwefels. Baryt.

Drevermann (2) läfst die Substanzen, welche durch ihre gegenseitige Einwirkung die gesuchte Verbindung hervorbringen sollen, sich durch Diffusion (3) langsam mischen. Als zwei ziemlich lange Glascylinder, in deren einen einfach-chroms. Kali und in den andern salpeters. Bleioxyd in Pulverform gebracht worden waren, in einem Glas neben einander gestellt mit Wasser überdeckt waren, bildeten sich nach einigen Monaten am Rand des Cylinders mit chroms. Kali schön gefärbte amorphe Verbindungen, und im Innern desselben diamantglänzende morgenrothe Nadeln bis zu einer Gröfse von 3 bis 4mm und kleine dunkelrothe rhombische Tafeln (erstere hält Drevermann für Rothbleierz PbO, CrO_3, letztere für Melanochroït 3 PbO, 2 CrO_3), aufserdem auch noch für Weifsbleierz (PbO, CO_2) und für Bleivitriol (PbO, SO_3) gehaltene Krystalle, deren Bildung Drevermann auf Rechnung einer Verunreinigung des chroms. Kalis mit kohlens. und schwefels. Kali schreibt. In ähnlicher Weise erhielt er Krystalle von Kalkspath, rhombische Tafeln, die er für 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO, und fettglänzende Nadeln, die er für 3 CaO, PO_5 hält. In kürzerer Zeit bilden sich nach ihm Krystalle solcher unlöslicher Verbindungen, wenn man ein mit dem einen trockenen Salz gefülltes Glasgefäfs in ein anderes mit der Lösung

(1) Compt. rend. XXXVI, 825; Instit. 1853, 156; Pharm. Centr. 1853, 374; J. pr. Chem. LIX, 367. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 120; Phil. Mag. [4] VI, 453; Edinb. Phil. Journ. LVI, 176; ausführlicher Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 11. — (3) Ueber Diffusion der Flüssigkeiten vgl. Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7.

Krystallbildung.

des andern Salzes gefülltes untertaucht, wo auf dem anfangs entstehenden Niederschlag sich bald Kryställchen zeigen. Zur Krystallisirung im Wasser leicht, im Alkohol schwer löslicher Substanzen empfiehlt er das schon früher oft angewendete Verfahren, über eine wässerige Lösung etwas Wasser und dann Alkohol vorsichtig zu schichten.

Nach Vohl (1) kann man krystallisirte Mineralien auf nassem Wege in der Art nachbilden, dafs man eine Flüssigkeit in einen unten mittelst einer Membran, porösen Thonplatte oder Filtrirpapier verschlossenen Cylinder füllt und diesen in eine andere Flüssigkeit taucht, welche mit der erstern die gesuchte Verbindung hervorbringt; bei der sehr langsam eintretenden Mischung der beiden Flüssigkeiten scheide sich der neue Körper krystallinisch aus, und chroms. Blei-, Wismuth- und Zinkoxyd, kohlens. Kalk und kohlens. Bleioxyd, phosphors. Kalk und arsens. und phosphors. Magnesia-Ammoniak lassen sich so in ziemlich ansehnlichen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Mischung könne man nach Belieben verlangsamen, wenn man ein unten mit einer Membran *A* verschlossenes, mit Salzwasser gefülltes Gefäfs mittelst einer heberförmig gebogenen Röhre mit einem anderen, gleichfalls unten mit einer Membran *B* geschlossenen Gefäfs verbinde, welches letztere die eine der chemischwirksamen Flüssigkeiten enthält und in die andere Flüssigkeit eintaucht; durch die Verdunstung des Salzwassers durch die Membran *A*, welche durch theilweises Ueberziehen der letzteren mit aufgelöstem Siegellack sich verlangsamen lasse, werde die äufsere Flüssigkeit bei *B* zu der eingeschlossenen gesaugt, und eine langsame Mischung veranlafst, wobei das Ausscheidende Krystallform annehme.

Bemerkungen von Lavalle (2) über die Bildung von Krystallen aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur bieten Nichts Neues.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 114. — (2) Compt. rend. XXXVI, 493; Instit. 1853, 90; Pharm. Centr. 1853, 286.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Nicklès (1) hat eine Abhandlung über den Dimorphismus und den Polymorphismus im Allgemeinen veröffentlicht, welche mehr die Zusammenstellung von früher schon Bekanntem, als neue eigene Beobachtungen bietet. Er bespricht darin namentlich die früher (2) aufgestellte Ansicht, dafs bei dimorphen Substanzen die eine Modification häufig im rhombischen System krystallisirt, und erinnert, dafs dies für die Metalle nicht zutrifft, unter welchen die dimorphen stets eine im regulären System krystallisirende Modification zu haben scheinen. Er beschreibt einige Fälle von Krystallbildung, wo die Winkeldimensionen eines Krystalls ihn Formen eines andern Systems ähnlich erscheinen lassen, und glaubt, dafs solche Substanzen wohl auch wirklich in diesem andern System krystallisiren und mithin dimorph sein können. Er kommt nochmals auf den Einflufs zurück, welchen Verunreinigungen einer krystallisirten Substanz auf ihre Winkeldimensionen haben können (3), unterscheidet aber nicht zwischen nur beigemengten Verunreinigungen und der Beimischung von wirklich isomorphen Substanzen.

Bestimmung des spec. Gewichts.

Wackenroder (4) hat über die genauere Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten und die dabei in Betracht kommenden Correctionen Mittheilungen gemacht.

Railton (5) empfiehlt bei der Bestimmung der Dampfdichte (nach Dumas' Verfahren) von Alkoholen und andern durch den Sauerstoff der Luft in der Wärme verändert werdenden Substanzen, den Glasballon nach dem Einbringen der Flüssigkeit, aber vor dem Erhitzen derselben, mit Wasserstoffgas zu füllen, indem man die offene Spitze des Ballons mittelst eines Korks mehrere Stunden lang mit einer Woulfe'schen Flasche in Verbindung setzt, durch welche reines Wasserstoffgas strömt. Die atmosphärische Luft tritt

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 404; J. pharm. [3] XXIII, 417; XXIV, 5. — (2) Jahresber. f. 1851, 21. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 27. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 129. 257. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 205.

allmälig aus dem Ballon aus und wird durch Wasserstoffgas ersetzt.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform.

J. S. Hunt (1) hat Mittheilungen über die Constitution und das Aequivalentgewicht der chemischen Verbindungen gemacht, welche er, mit Verwerfung der atomistischen Theorie, als durch gegenseitige Durchdringung der sie bildenden Bestandtheile entstehend betrachtet. Wie für die gasförmigen Substanzen nimmt er auch für die festen Körper, welche gleiche Krystallform haben, an, dafs gleiche Volume derselben gleichviel Atome in sich enthalten; für solche feste Körper glaubt er, dafs ihr specifisches Volum gleich grofs anzunehmen sei, und dafs das Verhältnifs ihrer spec. Gewichte auch das ihrer wahren Atomgewichte sei. So betrachtet er Chlornatrium und Alaun, und findet nahezu gleiche spec. Volume für diese beiden Verbindungen von gleicher Krystallform, wenn er ersteres als Na_{10} Cl_{10} mit letzterem als $Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$ vergleicht; aber die Vergleichung mit noch andern Substanzen veranlafst ihn, selbst diese Formeln noch einmal zu verdoppeln. Für eine grofse Zahl von Gruppen ähnlich oder gleich krystallisirter Substanzen führt er in dieser Art durch, dafs bei Annahme von Multiplen der dafür gewöhnlich gebrauchten Atomgewichte sich die spec. Volume derselben annähernd gleich berechnen lassen.

Wärmelehre.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Favre und Silbermann (2) haben die ausführliche Publication ihrer Untersuchung über Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen beendigt. Manche der bereits früher mitgetheilten Resultate haben durch die letzte Redaction noch Verbesserungen erfahren.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 116; ausführlich Sill. Am. J. [2] XV, 226; Phil. Mag. [4] V, 526; Pharm. Centr. 1853, 833; ferner Sill. Am. J. [2] XVI, 203; Pharm. Centr. 1853, 849. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 44; XXXVII, 406; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIII, 313, 385 u. 386; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 155 bis 170. Ein Auszug aus obiger und den früheren Arbeiten Chem. Soc. Qu. J. VI, 235.

Das Quecksilbercalorimeter, welches von den genannten Forschern construirt wurde und ihnen zu einer grofsen Menge von Bestimmungen der Verbindungswärme, der specifischen und latenten Wärme verschiedener Körper, so wie der bei der Absorption von Gasen durch Kohle entbundenen Wärme diente, bestand aus einem Glasballon, war mit etwa 1 Liter Quecksilber gefüllt und hatte drei Oeffnungen. In die erste derselben pafste eine Röhre von dünnem Eisen- oder Platinblech von 2,5 bis 3 Centimeter Weite und 10 bis 11 Centimeter Länge. Sie war am hintern Ende geschlossen, allerseits von Quecksilber dicht umgeben, theilweise mit Quecksilber gefüllt und bildete den Raum, in welchen der Glasbehälter, welcher als eigentliche Verbrennungskammer diente, eingesenkt wurde. In die zweite Oeffnung des Ballons war eine Glasröhre von vollkommen cylindrischem Kaliber horizontal eingelassen; sie lag auf einem Millimetermafsstab, an welchem der Stand des Quecksilbermeniscus mittelst eines Fernrohres abgelesen wurde. Der Apparat bildete somit ein kolossales Thermometer, dessen Gefäfs durch die geeigneten Hüllen gegen den Einflufs der Umgebung geschützt war. In die dritte Oeffnung des Ballons pafste ein Kolben, durch welchen der Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre unter allen durch die Versuche gegebenen Umständen auf einen bestimmten Anfangspunkt regulirt werden konnte.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Um das Thermometer zu graduiren, wurden abgewogene Quantitäten kochenden Wassers in die Kammer gebracht und die Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet, welche eintrat, während das Wasser sich einige Minuten lang abkühlte. Aus der mittelst eines empfindlichen Thermometers gemessenen Anfangs- und Endtemperatur und aus dem Gewicht der Wassermasse wurde die Anzahl der in das Calorimeter übergegangenen Wärmeeinheiten und die Einer Wärmeeinheit entsprechende Verrückung des Meniscus in der Thermometerröhre, = 0,3 Millimeter, abgeleitet. Bei dieser Art der Graduirung konnte von jeder Correction

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

wegen der spec. Wärme der verschiedenen am Calorimeter angebrachten Substanzen abgesehen werden. Bezüglich der lehrreichen Erörterung der bei den Versuchen angewendeten Vorsichtsmafsregeln verweisen wir den Leser auf die Originalabhandlung.

Die Resultate, welche bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Wasser erhalten und in diesen Berichten (1) schon früher mitgetheilt wurden, haben keine Aenderung erfahren. — Bei der Auflösung gasförmiger Säuren und Basen in Wasser wurden folgende Wärmewirkungen gefunden; die Anzahl der Wärmeeinheiten bezieht sich auf 1 Gramm Säure oder Basis :

Chlorwasserstoffsäure	449,6	Schweflige Säure	120,4
Bromwasserstoffsäure	235,6	Ammoniak	514,3
Jodwasserstoffsäure	147,7		

Bei der Auflösung von 1 Gramm Salz in Wasser wurden folgende Wärmemengen absorbirt (oder entwickelt, was dann durch das Zeichen + angedeutet ist) :

Schwefels. Kali	35,3	Salpeters. Kali	70,5
„ Natron	49,1	„ Natron	45,5
„ Ammoniak	11,1	„ Ammoniak	65,9
„ Kalk	24,7	„ Kalk	27,1
„ Baryt	64,4	„ Strontian	41,2
„ Zinkoxyd	14,8	„ Bleioxyd	14,9
„ Eisenoxydul	12,1	„ Silberoxyd	31,1
„ Uranoxyd	+ 10,7	Phosphors. Natron	52,3
„ Thonerde-Kali	23,1	Pyrophosphors. Natron	21,9
„ Eisenoxydul-Kali	21,5	Oxals. Kali	39,7
„ Thonerde-Ammoniak	19,0	Oxalsäure	67,0
Saures schwefels. Kali	25,6	Saures oxals. Kali	62,1
Chlorkalium	51,9	Weins. Kali	17,3
Chlornatrium	8,9	„ Natron	25,2
Chlorammonium	65,1	Weinsäure	19,8
Chlorcalcium	15,5	Weins. Natron-Kali	40,9
Chlorbaryum	16,9	Essigs. Natron	28,1
Chlorstrontium	24,9	„ Kalk	3,5
Wasserfreies Chlorzink	+ 92,2	„ Bleioxyd	14,8
„ Eisenchlorür	+ 58,3	Saures essigs. Kali	19,3
„ Kupferchlorid	+ 73,7	Kohlens. Natron	52,7
Bromkalium	37,8	Saures kohlens. Kali	51,5
Jodkalium	29,2	Wasserfr. Schwefelkalium	+ 96,9

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 52.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Zur Messung der Verbindungswärme von Basen mit Säuren zu neutralen Salzen wurden beide Bestandtheile in so verdünnter Lösung angewendet, dafs ein weiterer Wasserzusatz keine Wärmewirkung mehr hervorgebracht haben würde. Es konnte die abgewogene Menge Basis jedesmal zu einem grofsen Ueberschufs der Säure gebracht werden, da der Erfahrung zufolge bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser die Verwandlung eines neutralen Salzes in ein saures von keinem Wärmeeffect begleitet ist. Diejenigen Zahlen, welche in dem folgenden Verzeichnisse mit Sternchen versehen sind, beziehen sich auf Bestimmungen, bei welchen die Basen durch Kali gefällt wurden und die Verbindungswärme der gefällten Basis aus der Differenz des Wärmeeffectes bei dem gedachten Versuche und bei der Verbindung des Kali's mit der freien Säure abgeleitet wurde. Alle übrigen Zahlen beziehen sich auf Versuche, bei welchen die Säure auf 1 Gramm gelöster oder vorläufig gefällter Basis einwirkte.

Schwefels. Kali	342,2	
» Natron	520,1	
» Ammoniak	565,0	
» Baryt	270,5	
» Kalk	639,8	
» Magnesia	728,7.	719,9*
» Manganoxydul	346,2.	345,1*
» Eisenoxydul	306,7.	302,5*
» Zinkoxyd	253,0.	255,2*
» Kobaltoxydul	310,4.	309,3*
» Nickeloxydul	316,5.	314,7*
» Kupferoxyd	194,5.	193,8*
» Cadmiumoxyd	160,3.	157,2*
» Bleioxyd	101,9	
» Silberoxyd	89,1	
» Thonerde	644,0	
» Eisenoxyd	249,5	
Salpeters. Kali	329,7	
» Natron	493,2	
» Ammoniak	526,7	
» Baryt	202,1	
» Kalk	605,1	
» Magnesia	642,4	
» Manganoxydul	310,6	
» Eisenoxydul	268,4	
» Zinkoxyd	203,2	
» Kobaltoxydul	261,6	

Salpeters. Nickeloxydul	274,8
» Kupferoxyd	159,5
» Cadmiumoxyd	126,7
» Bleioxyd	82,5
» Silberoxyd	58,5
Metaphosphors. Kali	344,3
» Natron	496,9
Pyrophosphors. Kali	360,2
» Natron	505,2
Phosphors. Kali	378,4
Chlorkalium	338,1
Chlornatrium	492,7
Chlorammonium	520,6
Chlorbaryum	201,4
Chlorstrontium	278,9
Chlorcalcium	606,5
Chlormagnesium	661,1
Salzs. Manganoxydul	320,7
Eisenchlorür	273,1
Chlorzink	202,6
Chlorkobalt	272,9
Chlornickel	273,6
Chlorkupfer	160,4
Chlorcadmium	128,1
Chlorblei	101,1
Chlorsilber	197,9
Bromkalium	329,9
Bromnatrium	489,1

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Bromblei	99,9	Essigs. Bleioxyd	64,0
Bromsilber	220,4	Ameisens. Natron	429,3
Jodkalium	333,8	Valerians. Natron	435,5
Jodnatrium	486,8	Citronens. Kali	290,6
Jodblei	133,9	„ Natron	425,1
Jodsilber	275,8	Oxals. Kali	301,2
Essigs. Kali	297,3	„ Natron	443,6
„ Natron	438,7	Weins. Kali	277,5
„ Ammoniak	486,5	„ Natron	408,1
„ Baryt	174,5	Kohlens. Kali	274,0
„ Kalk	524,1	Schwefligs. Kali	409,3
„ Magnesia	613,5	Schwefelkalium	137,8
„ Manganoxydul	285,2	„ natrium	211,3
„ Eisenoxydul	238,6	„ mangan	323,4
„ Zinkoxyd	188,3	„ zink	252,1
„ Kobaltoxydul	244,1	„ kupfer	474,2
„ Nickeloxydul	243,3	„ blei	121,5
„ Kupferoxyd	131,6	„ silber	268,4
„ Cadmiumoxyd	117,9		

Die neun zuletzt angeführten Verbindungen wurden erhalten, indem man die gasförmigen Säuren : Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, auf die Basen einwirken liefs.

Favre und Silbermann liefsen trockenes Ammoniakgas und salzs. Gas in der Kammer des Calorimeters sich zu Salmiak verbinden und fanden auf 1 Gramm Salz eine Entbindung von 743,5 Wärmeeinheiten. Bringt man den Unterschied der Auflösungswärme der Gase im unverbundenen und im verbundenen Zustand noch in Anschlag, so findet man für die Verbindungswärme der im Wasser gelösten Elemente 429 Einheiten, während die directe Beobachtung 519 Einheiten ergab. Die genannten Forscher schreiben diese Abweichung der Gewichtsvergröfserung des auf trockenem Wege entstandenen Salmiaks durch absorbirtes Ammoniakgas zu.

Bei Versuchen über die Bildung saurer Salze wurden nacheinander 1, 2, 4 oder 8 Aequivalente Säure zu 1 Aeq. Basis gesetzt. Die Resultate waren folgende :

Aeq.	Kali mit Oxalsäure	
1	Säure	301,2
2	„ und viel Wasser	299,0
2	„ und wenig „	367,8
4	„ bei 16°	609,4
	13°	648,0
	11°	672,0

Aeq.	Natron mit Oxalsäure	
1	Säure	443,6
2	„ und viel Wasser	650,4
4	„ und „ „	682,3

Aeq.	Kali mit Weinsäure	
1 Säure		277,5
2 „	und viel Wasser	476,9
2 „	und wenig „	502,4
8 „	und viel „	506,0

Aeq.	Natron mit Weinsäure	
1 Säure		408,1
2 „	und wenig Wasser	616,9
4 „	und viel „	411,0
4 „	und wenig „	624,9
8 „	und viel „	486,2
8 „	und wenig „	618,9

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Wie schon oben erwähnt, ist die Wärmeentwickelung, wenn Wasser im Ueberschufs vorhanden ist, bei dem Zusatz mehrerer Säureäquivalente nicht gröfser, als bei der Bildung der neutralen Salze, so dafs es scheint, als ob die Säuren in Gegenwart ihrer neutralen Salze beharren können, ohne sich mit denselben zu verbinden, ähnlich, wie Meta- und Pyrophosphorsäure im Wasser gelöst bleiben können, ohne sich mit demselben zu der Verbindung $PO_5 + 3 HO$ zu vereinigen. Auch Schwefelsäure und Essigsäure, welche ganz bestimmte saure Salze bilden, bestätigen jene Erfahrung. Es entwickelt

Kali mit		
1 Aeq.	Schwefelsäure	332,1 Einh.
2 „	„	332,9 „

Kali mit		
1 Aeq.	Essigsäure	296,5 Einh.
2 „	„	294,1 „

Saures schwefels. Kali und saures schwefligs. Kali gaben bei Mischung mit 1 Aeq. Basis die nämliche Verbindungswärme, als wenn das zweite Säureäquivalent in freiem Zustande gewesen wäre, so dafs man daraus schliefsen könnte, dafs das Wasser den Bestand des sauren Salzes bereits aufgehoben hatte. Nicht ganz ebenso verhält es sich mit saurem essigs. Kali. 1 Aeq. dieses Salzes entwickelt mit 1 Aeq. Kali in verdünnter Lösung 265 Wärmeeinheiten, während 1 Aeq. Kali bei Verbindung mit Essigsäure zu einem neutralen Salze 297 Einheiten entbindet. Der Unterschied von 32 Einheiten beweist, dafs die Essigsäure des sauren Salzes sich gegen das Kali nicht wie freie Säure verhält. Diese 32 Einheiten sind die Verbindungswärme der Säure mit dem neutralen zu saurem Salze. — Für den Uebergang von neutralem in zweifach-kohlens. Kali fanden Favre und Silbermann auf zwei verschiedenen

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Wegen 70,7 und 78,2 Einheiten, in welcher Zahl übrigens auch die Verdichtungswärme des Gases mit einbegriffen ist.

Bei der Einwirkung von Kali auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird keine Wärme entwickelt, und die genannten Forscher schliefsen hieraus, dafs die Verbindungswärme von Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff genau eben so grofs sein mufs, als die des Schwefelkaliums an sich. Es entwickelt also Schwefelwasserstoff bei der Verbindung mit 1 Gramm Kalium zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium 2 . 137,8 = 275,6 Einheiten. 1 Gramm

Kaustischer Kalk mit verdünnter Salzsäure giebt	750,4	Einheiten
Kalkhydrat „ „ „ „	606,5	„
Es werden also bei der Hydratisirung des Kalks frei	143,9	„
Wasserfreier Strontian mit verdünnter Salzsäure giebt	525,6	„
„ Strontianhydrat „ „ „ „	278,9	„
Es werden also bei der Hydratisirung des Strontians frei	246,7	„
Wasserfreies Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure	85,0	„
„ „ „ „ Essigsäure	64,1	„
„ Zinkoxyd „ „ Schwefelsäure	267,8	„
„ „ „ „ Salzsäure	207,1	„
„ Kupferoxyd „ „ Schwefelsäure	206,6	„
„ „ „ „ Salpetersäure	172,1	„

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf gepulverten Kalkspath werden frei, auf 1 Grm. Kalk berechnet, 82,7 Einheiten, bei Einwirkung auf gepulverten Arragonit 106,3 Einheiten. Aus diesen und den obigen Zahlen folgt, dafs bei der Vereinigung von Kohlensäure mit wasserfreiem Kalk zu Kalkspath oder Arragonit frei werden :

	für 1 Gramm wasserfreien Kalk	für 1 Gramm der Verbindung
Kalkspath :	750,4 — 82,7 = 667,7	373,5
Arragonit :	750,4 — 106,3 = 644,1	360,6
	Unterschied	12,9

Der Unterschied von nahe 13 Einheiten entspricht der Wärmewirkung beim Uebergang von 1 Grm. Arragonit in Kalkspath. Favre und Silbermann hatten früher(1) für

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 62.

dieselbe Wirkung 38,3 (nach neuer Redaction 39,1) Einheiten gefunden, schenken aber dem neueren Resultat von 13 Einheiten mehr Zutrauen.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

In einem früheren Berichte (1) sind die Methoden, welche die genannten Forscher anwandten, um die Verbindungswärme des Wasserstoffs und der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel zu bestimmen, im Allgemeinen mitgetheilt worden. Es sind daher jetzt nur noch die definitiven Resultate jener Messungen nachzutragen:

1 Grm.	mit Sauerstoff		mit Chlor in Lösung		mit Chlor wasserfrei
Zink	1292,75	1289,88 wasserfrei	1740,51.	1740,8	1547,5
Kupfer	688,90	wasserfrei	1078,11		922,7
Eisen	1352,60	wasserfrei	1905,84		1775,5
Blei	266,11	wasserfrei			430,1
Silber	58,60	wasserfrei			322,2
Kalium	1954,81	in Lösung	2489,54		2587,7
Natrium	3196,11	in Lösung	4101,15		4125,9

1 Grm.	mit Brom in Lösung	mit Brom wasserfrei	mit Jod in Lösung	mit Jod wasserfrei
Wasserstoff	28404,0	9322,0	15004,22	— 3606,0
Kalium	2188,30 2196,86	2308,9 2312,5	1850,50 1858,50	1978,20 1981,20
Natrium	3592,00	—	3006,20	—
Blei	—	315,4	—	223,15
Silber	—	237,19	—	172,70

mit Schwefel

1 Grm.	in Lösung	wasserfrei
Wasserstoff	—	2741,0
Kalium	1306,90	1170,8
Natrium	2101,74	—
Zink	—	644,31
Eisen	—	634,02
Kupfer	—	285,40
Blei	—	91,88
Silber	—	51,15

Bei der Verbindung von 1 Grm. Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak wurden frei, wenn das Ammoniak gelöst wurde, 10488,1 Einheiten, wenn das Ammoniak gasförmig blieb, 7576,0 Einheiten.

(1) Jahresber. f. 1849, 23.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Indem Favre und Silbermann in der vierten Abtheilung ihrer Arbeit die Verbindungswärmen der Körper auf ihre Aequivalente anstatt auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, ergaben sich aus der Zusammenstellung einige interessante Schlüsse. Die folgende Tafel enthält die calorischen Aequivalente einer Reihe von Verbindungen in *wasserfreiem* Zustande.

Metalle	Verbindungen mit				
	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel
Wasserstoff .	34462	23783	9322	—3606	2741
Kalium . .	—	100960	90188	77268	45638
Natrium . .	—	94847	—	—	—
Zink . . .	42451	50296	—	—	20940
Eisen . . .	37828	49651	—	—	17758
Kupfer . .	21885	29524	—	—	9183
Blei . . .	27675	44730	32802	23208	9556
Silber . . .	6113	34800	25618	18651	5524

Es scheint sich in diesen Zahlen ein naher Zusammenhang zwischen der Verbindungswärme und der Beständigkeit der Verbindung auszusprechen. Zink und Eisen haben gröſsere Verbrennungswärmen, als Wasserstoff; es sind aber auch Zinkoxyd und Magneteisen in einer Hitze noch beständig, welche auf Wasser bereits zersetzend wirkt. Weit gröſser ist das calorische Aequivalent des sehr beständigen Chlorsilbers, als des unbeständigen Silberoxyds.

Eine Zusammenstellung der calorischen Aequivalente der Verbindungen in verdünnter Lösung läſst zwei Regelmäſsigkeiten erkennen, deren eine eigentlich die Folge der andern ist. Einmal nämlich sind die Unterschiede der calorischen Aequivalente zweier Metalle mit je demselben Metalloïd gleich, zweitens ist der Unterschied der calorischen Aequivalente zweier Metalloïde mit je dem nämlichen Metall ebenfalls constant. Jenen Unterschied, bezogen auf das Kalium, nennen Favre und Silbermann Modulus der Metalle; diesen Unterschied dagegen, bezogen auf die Sauerstoffverbindung, nennen sie Modulus der Metalloïde. Mit Hülfe dieser Moduli berechnet man dann das calorische Aequivalent auch solcher Verbindungen für den Zustand

der Lösung, welche in diesem Zustand gar nicht zu erhalten sind. Selbst auf solche Metalle, wie Blei und Silber, deren Verbindungen mit Metalloïden sämmtlich unlöslich sind, kann man diese Interpolation ausdehnen, wenn man die Erfahrung mit zu Hülfe nimmt, dafs Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, indem sie sich mit einer nämlichen löslichen oder unlöslichen Basis zu einem löslichen Salze verbinden, gleiche Wärmemenge entwickeln (1). Hiernach wurden die fehlenden Glieder in der folgenden Tabelle ergänzt :

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	Modul des Metalls
Wasserstoff	—	40192	28404	15004	— 6247*	— 57216
Kalium . .	76238	97091	85678	72479	50969	—
Natrium .	78510	94826	82616	69148	48340	— 2724
Zink . .	35751*	56567	44857*	31348*	10581*	— 40524
Eisen . .	32554*	53350	41640*	28167*	7364*	— 43741
Kupfer . .	13684*	34500	22790*	9817*	—11486*	— 62591
Blei . . .	21808*	62661*	31248*	18049*	— 3461*	—
Silber . .	— 2808*	18049*	6686*	— 6563*	—28073*	—
Modulus des Metalloïds	—	+20834	+ 9278	— 4063	—25219	—

Die berechneten Werthe sind durch Sternchen bezeichnet. Offenbar kann man nun die Unterschiede dieser Zahlen und der entsprechenden für die wasserfreien Verbindungen als die Lösungswärme dieser Verbindungen betrachten, deren Herleitung sich freilich auf die angeführten Voraussetzungen gründet.

Metalle	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel
Wasserstoff . .	—	—	—	—	8988
Zink	6700	—	—	—	10359
Eisen	5274	—	—	—	10388
Kupfer . . .	8201	—	—	—	20619
Blei	5867	2069	1554	5159	18017
Silber	8991	16751	18982	25214	33597

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 26.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Betrachtet man die calorischen Aequivalente als einen Mafsstab für die Energie der chemischen Verwandtschaft zwischen den Metallen und Metalloïden, so wird man, von der stärksten Verwandtschaft nach der schwächeren hingehend, folgende Ordnung erhalten :

Metalloïde :		Metalle :	
Chlor	Jod	Kalium	Blei
Brom	Schwefel.	Natrium	Kupfer
Sauerstoff		Zink	Silber.
		Eisen	

Es folgt nun die Zusammenstellung der calorischen Aequivalente neutraler Salze, aus welcher sich ergiebt, dafs diese Aequivalente für alle Säuren nach derselben Ordnung der Metalloxyde und, wie es scheint, nach der Energie der Verwandtschaft dieser Oxyde zu den Säuren abnehmen.

Metalloxyde	Chem. Aeq.	Calorische Aequivalente			
		Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure
Kali	47	16083	15510	15656	13973
Natron	31	15810	15283	15128	13600
Ammoniumoxyd .	26	14690	13676	13536	12649
Magnesia . . .	20	14440	12840	13220	12270
Manganoxydul . .	35	12075	10850	11235	9982
Nickeloxydul . .	38	11932	10450	10412	9245
Kobaltoxydul . .	38	11780	9956	10374	9272
Eisenoxydul . .	36	10872	9648	9828	8590
Zinkoxyd . . .	41	10455	8328	8307	7720
Kadmiumoxyd . .	64	10240	8116	8109	7546
Kupferoxyd . . .	40	7720	6400	6416	5264

Die unlöslichen schwefelsauren Salze haben viel höhere calorische Aequivalente :

Thonerde mit Schwefelsäure hat das calor. Aequiv. = 10948
Eisenoxyd » » » » » » = 6786

Zu der Reihe der salpeters. Salze sind noch einige zuzufügen, unter welchen sich namentlich die calorischen Aequivalente des Kalks, Strontians und Baryts durch ihre im Verhältnifs zum Verwandtschaftsgrad der Basen bedeutende Gröfse auszeichnen :

		Chem. Aeq.	Calorische Aequiv.
Salpeters.	Kalk	28	16943
»	Strontian	58	16943
»	Baryt	76	15360
»	Bleioxyd	112	9240
»	Silberoxyd	116	6206

Es folgen hier ferner noch die calorischen Aequivalente einiger neutralen Salze des Kali's und Natrons : Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

	Kali	Natron		Kali	Natron
Bromwasserstoffsäure	15510	15159	Valeriansäure	—	13500
Jodwasserstoffsäure	15698	15097	Citronensäure	13658	13178
Phosphorsäure (HO)	16168	15407	Oxalsäure	14156	13752
„ (2 HO)	16920	15655	Weinsäure	13425	12651
„ (3 HO)	17766	—	Kohlensäure	12878	—
Ameisensäure	—	13308	Schwefelwasserstoffsäure	6477	6550

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure entwickeln, indem sie sich mit Basen verbinden, mehr Wärme, als die Salpetersäure, die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren. Bei der Phosphorsäure wächst die Wärmeentwickelung mit der Anzahl der Wasseratome. Die organischen Säuren zeigen keine sehr grofsen calorischen Verschiedenheiten; man kann sie, mit den calorisch kräftigsten beginnend, in folgender Weise ordnen : Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Kohlensäure.

In der fünften und letzten Abtheilung ihrer Arbeit machen Favre und Silbermann auf den Unterschied in der Wärmewirkung von Chlor auf Kalium aufmerksam, je nachdem das Chlor nach seiner Darstellung der Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt oder vor derselben geschützt war.

1 Grm. bestrahltes Chlor gab mit Kalium	478,8
1 „ nicht bestrahltes „ „ „ „	439,7
Unterschied	39,1.

Die innere Umwandlung, welche hiernach das Chlor bei der Bestrahlung durch die Sonne erleidet, verrieth sich weder durch Volumänderung, noch auf eine andere äufserlich erkennbare Weise.

Eine Versuchsreihe aus der Arbeit der genannten Forscher, die über Wärmeentwickelung, welche beim Zusammendrücken von Gasen eintritt, unterlassen wir vorerst in ihren Resultaten ausführlich mitzutheilen, da diese nur Temperaturdifferenzen enthalten, welche an einem Breguet'schen Metallthermometer abgelesen wurden, und die Verfasser beabsichtigen, die Wärmemengen erst dadurch zu

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

bestimmen, dafs sie die Versuche mit ähnlichen Thermometern von ganz gleicher Gröfse und Gestalt, aber aus verschiedenem Stoffe wiederholen. Der Apparat war so eingerichtet, dafs eben sowohl die Abkühlung bei der Verdünnung, als die Erwärmung bei der Verdichtung beobachtet werden konnte. Letztere ergab sich constant gröfser als erstere für gleiche Dichtigkeitsänderungen. Der Unterschied erklärt sich aus der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Im letzteren Falle war nur die halbe Berührungsfläche mit den ableitenden Wänden der Verdichtungspumpe vorhanden, das Metallthermometer war dagegen von der doppelten Anzahl von Molecülen umgeben. Am Entschiedensten trat jener Unterschied bei dem Wasserstoff hervor, dessen Leitungsvermögen für die Wärme dasjenige der übrigen Gase ungefähr in dem Verhältnifs übertrifft, wie das Leitungsvermögen der Metalle das der übrigen starren Körper.

P. A. Favre (1) hat sich des oben beschriebenen Quecksilbercalorimeters bedient, um die Verhältnisse der Wärmeentwickelung bei Verbindung eines Körpers mit einem zweiten in verschiedenen Verbindungsstufen auszumitteln. Dafs diese Verhältnisse nicht immer sehr einfachen Gesetzen zu gehorchen scheinen, erklärt sich aus den mancherlei Abänderungen, welche in denselben durch die verschiedenen Aggregatformen und sonstigen molekularen Modificationen bedingt werden. Zunächst untersuchte Favre die Verbindungen verschiedener Metalloïde unter sich. Bei solchen, deren Chlorverbindungen sich mit Wasser zersetzen, bediente er sich der unterchlorigen Säure zur Oxydation, wobei Chlor frei wurde. Es mufste daher vor Allem die Wärmewirkung bei der Bildung oder Zersetzung der unterchlorigen Säure selbst bekannt sein. Favre leitete Chlor in verdünnte Kalilösung, wobei die Reaction

(1) J. pharm. [3] XXIV, 241. 311. 412; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 170.

$$2\,Cl + 2\,KO + x(HO) = ClK + ClO, KO + x(HO)$$

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

statthatte. Die hierbei in den Calorimeter übergehende Wärme enthielt die Verbindungswärme von Chlor mit Kalium, von Chlor mit Sauerstoff zu unterchloriger Säure, ferner der unterchlorigen Säure mit Kali, diese Summe vermindert um die Verbrennungswärme des Kaliums, welches in das Chlorkalium einging. Da die Verbindungswärme der unterchlorigen Säure aus directen Versuchen = 10678,4 Einheiten für 1 Aequivalent des Salzes gefunden war, und für 2 Aequivalent Chlor, welche die Kalilösung aufnahm, 24161,3 Einheiten in das Calorimeter übergingen, so hat man die Gleichung :

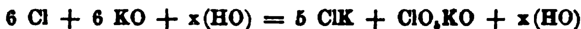
$$97091 + x + 10678{,}4 - 76238 = 24161{,}3$$ oder

für die Bildung unterchloriger Säure : $x = -\,7870$ Einheiten.

Dieselbe Gröfse wurde auch durch gegenseitige Zersetzung von Salzsäure und unterchloriger Säure zu bestimmen gesucht. Das Resultat : 7784, ist jedoch weniger zuverlässig, als das vorhergehende.

Wenn man bei der Bestimmung der Verbindungswärme von unterchloriger Säure mit Kali zwei Säureäquivalente zu 1 Aequivalent Basis setzt, so erhält man 22114 anstatt 10678 Einheiten. Demnach giebt dann ein zweites Aequivalent Basis zugesetzt nochmals 10678 Einheiten, was beweist, dafs weder ein saures Salz vorhanden, noch das zweite Aeq. Säure zersetzt worden war. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, dafs das neutrale unterchlorigsaure Salz selbst in Gegenwart der Säure eine Zersetzung erlitt, woran die Säure sich nicht betheiligte. Favre bemerkt, dafs Balard schon auf dieses Verhalten aufmerksam gemacht habe.

Zur Bestimmung der Wärmewirkung bei der Bildung von Chlorsäure wurde trockenes Chlorgas in concentrirte Kalilösung geleitet, welche vorher mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium gesättigt worden war. Die Reaction ist folgende :



$$6\,Cl + 6\,KO + x(HO) = 5\,ClK + ClO_5,KO + x(HO)$$

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Für die Bildung von 1 Aeq. krystallisirten chlors. Kali's ergab sich eine Wärmeentwickelung von 23256,1 Einheiten, für die Vereinigung von 1 Aeq. Chlor mit 5 Aeq. Sauerstoff zu Chlorsäure eine Absorption von 65234 Einheiten.

Die Wärmewirkungen bei der Oxydation des Phosphors wurden verschieden gefunden, je nachdem Phosphor in gewöhnlichem Zustande oder in der amorphen Form als rother Phosphor angewendet wurde. Für 1 Aeq. Phosphorsäure erhielt man bei der Verbrennung unter Einwirkung unterchloriger Säure, also bei der Reaction :



$$P + 5\,ClO + x\,(HO) = PO_5 + x\,(HO) + Cl_5$$

für gewöhnlichen Phosphor . . 209476 Einheiten
für rothen Phosphor . . . . . 181230 »

Der Unterschied von 28246 Einheiten kommt auf Rechnung der Wärme, welche der Phosphor bei dem Uebergang aus der rothen in die gewöhnliche Modification bindet, da nach Regnault die specifische Wärme der ersteren 0,16981, die der letzteren 0,1887 ist. Um das calorische Aeq. der wasserfreien Phosphorsäure zu erhalten, mufs man an obigem Werthe noch die Auflösungswärme der wasserfreien Phosphorsäure in Wasser in Abzug bringen; man erhält 209476 bis 18986 = 190490 Einheiten. Favre bemerkt, dafs die kleineren Werthe, welche Abria (181408) und Andrews (183904) fanden, sich aus einer unvollkommenen Verbrennung bei diesen Versuchen erklärten.

Favre wandelte durch Oxydation mittelst unterchloriger Säure phosphorige und unterphosphorige Säure in Phosphorsäure um, und durch Abziehen der Wärmeeffecte von der Oxydationswärme des Phosphors zu Phosphorsäure fand er für gewöhnlichen Phosphor

Oxydationswärme der phosphorigen Säure 140894
» » unterphosphorigen Säure . . . 48302

Versuche über Oxydation des Arsens führten zu folgenden Resultaten :

Arsensäure	110787	Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.
Feste undurchsichtige arsenige Säure	75868	
Gelöste undurchsichtige arsenige Säure	71690	
Undurchsichtige arsenige Säure mit gelöstem Kali . . .	9211	
Glasartige arsenige Säure mit gelöstem Kali	10542	

Es ergiebt sich hieraus die Wärmewirkung für den Uebergang der arsenigen Säure aus dem glasigen in den undurchsichtigen Zustand 1331. — Die calorischen Aequivalente der drei Säuren des Phosphors, von der unterphosphorigen Säure ausgehend, verhalten sich wie 1 : 2,91 : 4,36. Die calorischen Aequivalente der beiden höchsten Oxydationsstufen verhalten sich beim Arsen wie 1 : 1,54, beim Phosphor wie 1 : 1,49.

Indem Favre abgewogene Gewichtsmengen der Chlorverbindungen von Phosphor und Arsen in Wasser zersetzte, fand er die folgenden calorischen Aequivalente :

	Favre	Abria	Andrews
Für Phosphorchlorid	100873	102368	109504
» Phosphorchlorür	94804	—	—
» Arsenchlorür	71883	=	74550

Es ist bemerkenswerth, dafs diese Werthe alle kleiner sind, als diejenigen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, während bei den Metallen (vgl. S. 19) durchaus das Gegentheil stattfindet. Beim Arsen, welches mit grofser Energie im Chlor verbrennt, ist der Unterschied nicht grofs. — Auffallend mufs der geringe Unterschied zwischen den calorischen Aequivalenten des Phosphorchlorids und des Phosphorchlorürs erscheinen. Da aber nach Cahours das Aequivalent der ersteren Verbindung 8 Volumen Dampf, das der letzteren 4 Volumen Dampf entspricht, so glaubt Favre aus der geringeren Dichte des Chlorids die verhältnifsmäfsig geringe Zunahme des calorischen Aequivalents beim Uebergang des Chlorürs in Chlorid erklären zu können.

Bezüglich der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs ergaben sich folgende Resultate : Bei der Umwandlung von

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

1 Aeq. N in NO werden absorbirt	8724 E.
1 Aeq. NO_2 in NO_3 werden entwickelt	20655 E.
1 Aeq. NO_3 in NO_4 „ „	27269 E.
Daher bei der Umwandlung von NO_2 in NO_3 absorbirt :	6614 E.

Die Verbindungen, bei deren Entstehung Wärme absorbirt wird, nämlich das Stickoxydul und die salpetrige Säure, sind auch in der Hitze zersetzbar, während Stickoxyd und Untersalpetersäure in der Hitze beständig sind.

Favre bemerkt, dafs die Explosivkraft des Schiefspulvers durch zwei Factoren, die Menge der entwickelten Gase und die bei der Zersetzung entbundene Wärmemenge, bedingt sei. Bei dem gewöhnlichen Schiefspulver geht von der Verbindungswärme der Kohle zu Kohlensäure und des Kali's aus dem Salpeter zu Schwefelkalium die ganze Verbindungswärme des Stickstoffs und Kaliums mit Sauerstoff zu Salpeter ab, so dafs 1 Grm. Pulver nur 530 Wärmeeinheiten entwickelt. Enthält das Gemenge chlors. Kali anstatt Salpeter, ist es : $ClO_5, KO + S + 2 C$, anstatt $NO_5, KO + S + 3 C$, so werden zwar nur 6 anstatt 8 Gasvolumen entwickelt, gleichzeitig werden aber von 1 Grm. des Gemenges bei der Explosion 1328 Wärmeeinheiten entbunden.

Die Verwandlung der gelösten schwefligen Säure in Schwefelsäure geschah im Calorimeter nach der Reaction :



$$SO_2 + x(HO) + Cl = ClH + SO_3 + (x-1)HO$$

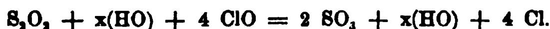
1 Aeq. schweflige Säure entwickelt beim Uebergang in SO_3 .	27839 E.
Nach Favre und Silbermann ist das calor. Aeq. der SO_2	39373 E.
Für natürl. Schwefel ist daher das calor. Aequiv. der SO_3 =	67212 E.

Das nämliche Aequivalent ermittelte Favre auch direct durch Auflösen von Schwefel in unterchloriger Säure. Er fand : 64110 Einheiten. Favre ist der Ansicht, dafs der grofse Unterschied des directen und des indirecten Resultates nicht wohl allein aus Beobachtungsfehlern erklärt werden könne.

Favre geht von der Ansicht aus, dafs unterschweflige Säure und Schwefelsäure, indem sie sich mit einer Basis zu einem löslichen Salze verbinden, gleich viel Wärme ent-

wickeln. Wenn man daher in unterschwefligsaurem Natron die Säure durch Schwefelsäure zersetzt, erhält man allein den Wärmeeffect, welcher aus der Zerlegung der abgeschiedenen unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure hervorgeht. Dieser Wärmeeffect ist ein verschiedener, je nach dem Grade der Concentration, weil aus der concentrirteren Lösung sich der Schwefel in ölartigem Zustand, aus der verdünnteren Lösung in pulverförmigem Zustand absondert. Für ein Aequivalent des krystallisirten Salzes erhält man im ersteren Falle eine Absorption von 1097, im letzteren Falle eine Wärmeentwickelung von 2707 Einheiten. Die Summe dieser beiden Zahlen = 3804 Einheiten entspricht dem Uebergang von 1 Aeq. Schwefel aus dem ölartigen in den pulverförmigen Zustand. Doch hält Favre diesen Werth nur für ein Minimum, da man keine Sicherheit habe, dafs in den angeführten Versuchen sich nicht ein Gemenge aus den beiden Schwefelarten präcipitire (1). Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Aus 1 Aeq. unterschwefliger Säure erhält man durch Oxydation mittelst unterchloriger Säure 2 Aeq. Schwefelsäure nach der Reaction



$$S_2O_2 + x(HO) + 4\ ClO = 2\ SO_3 + x(HO) + 4\ Cl.$$

Zu der beobachteten Wärmewirkung diejenige zugefügt, welche der Bildung von 4 Aeq. unterchloriger Säure entspricht, erhält man 93953 Einheiten, und wenn man diese von dem doppelten calor. Aeq. der Schwefelsäure abzieht, so ergiebt sich das calor. Aeq. der unterschwefligen Säure = 40467 Einheiten.

Wenn man S_2O_2 als eine Verbindung von S mit SO_2 betrachtet, und die Zahl 93953 demgemäfs in zwei Theile spaltet, deren einer = 27839 die Wärmewirkung bei dem Uebergang von SO_2 in SO_3 ausdrückt, so erhält man für die Oxydationswärme des Schwefeläquivalents 93953 — 27839 = 66114 Einheiten. Um daraus die Oxydationswärme eines

(1) Vgl. hiermit die Bestimmungen von Mitscherlich, Jahresber. f. 1852, 337.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Schwefeläquivalents in freiem Zustande abzuleiten, müssen die Wärmewirkungen bei Abscheidung des Schwefeläquivalents aus der unterschwefligen Säure in Anrechnung gebracht werden.

Man erhält folgende calorische Aequivalente :

66114 + 1097 = 67211 für Schwefelsäure aus ölartigem Schwefel
66114 — 2707 = 63407 für Schwefelsäure aus pulverförmigem Schwefel.

Das oben mitgetheilte calorische Aequivalent der Schwefelsäure = 64110 Einheiten bezieht sich auf Schwefel, wie er nach Behandlung von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff unaufgelöst zurückbleibt. Dieser scheint also dem pulverförmig abgeschiedenen Schwefel nahe zu kommen. — Es verhalten sich nach dem Vorhergehenden die calorischen Aequivalente der verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels :

$S + O : S + O_2 : S + O_3 = 20238 : 39373 : 67212 = 1 : 1,95 : 3,32$,

was, wie Favre bemerkt, nahe dem Verhältnifs der Sauerstoffäquivalente entspricht.

Auf ganz ähnliche Weise wurden die calorischen Aequivalente der selenigen Säure und Selensäure bestimmt; sie geben, mit entsprechenden Oxydationsstufen des Schwefels zusammengestellt, folgende Vergleichung :

	Calor. Aeq.	Verhältnifs		Calor. Aeq.	Verhältnifs
SO_2	39374	1	SeO_2	23206	1
SO_3	67212	1,71	SeO_3	36360	1,56

Die geringere Verwandtschaft des Selens zum Sauerstoff im Vergleich mit dem Schwefel drückt sich in den kleineren calorischen Aequivalenten aus, gerade wie diefs bei dem Arsen im Vergleich zum Phosphor der Fall ist.

Bei der Oxydation von Oxalsäure mittelst unterchloriger Säure zu Kohlensäure nach der Formel :

$$C_2O_3 + 3\,(HO) + ClO + x(HO) = 2\,CO_2 + Cl + (x + 3)(HO)$$

wurde die Oxydationswärme von 1 Aequivalent Oxalsäure = 30140 Einheiten gefunden, und es ergiebt sich hiernach folgende Uebersicht der calorischen Aequivalente (1) :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 19.

	Calor. Aequiv.	Verhältnifs
C + O	14838	1
C + O§	33410	2,25
C + O_2	48480	3,27

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Diese Verhältnisse weichen bedeutend von demjenigen der Anzahl Sauerstoffatome ab.

In den allgemeinen Betrachtungen, welche Favre am Schlusse seiner Arbeit anstellt, hebt er hervor, dafs im Allgemeinen die calorischen Aequivalente der Oxydationsstufen des Phosphors, Arsens, Schwefels, Selens und Kohlenstoffs mit der Anzahl der Sauerstoffäquivalente wachsen, welche in die Verbindung eingehen, dafs aber nur bei den vier ersten Körpern eine annähernde Proportionalität stattfindet. — Bei den Chlorverbindungen der Metalloïde findet eine solche annähernde Proportionalität nicht statt.

Von der allgemeinen Regel, dafs die Verbindungen aller Metalloïde mit Sauerstoff von Wärmeentwickelung begleitet sind, macht zunächst das Chlor eine Ausnahme, welches im Gegentheil sich unter explosiver Wärmeentwickelung vom Sauerstoff trennt. Favre glaubt, dafs, wenn es möglich wäre, den Sauerstoff in freiem Zustande in die zu seiner Vereinigung mit Chlor geeignete Modification überzuführen, man dabei eine beträchtliche Bindung von Wärme beobachten müfste. Eine nachher erfolgende Verbindung mit Chlor würde dann mit Wärmeentwickelung begleitet sein, wie die der meisten übrigen Metalloïde. — Auch der Stickstoff bildet von der allgemeinen Regel eine Ausnahme, insofern bei steigender Oxydation desselben abwechselnd Wärmebindung oder Wärmeentwickelung stattfindet.

Interessant sind die Wärmeeffecte, welche den Uebergang eines Körpers aus einer Modification in die andere begleiten. Es werden von 1 Aeq. entwickelt bei dem Uebergang von

gewöhnlichem Phosphor in amorphen rothen Phosphor . . 28246 E.
gewöhnl. Schwefel in die in Schwefelkohlenstoff unlösl. Modification 8102 E.
ölartigem Schwefel in die in Schwefelkohlenstoff unlösl. Modification . . . . wenigstens 3804 E.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Es ist nicht zu verkennen, dafs die grofse Zahl von Gesetzmäfsigkeiten, welche bereits bezüglich der Wärmeentwickelung bei der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen erkannt worden sind, zum Nachdenken über die gemeinschaftliche Ursache dieser Erscheinungen auffordern. J. Thomsen (1) hat es versucht, die Grundzüge eines thermochemischen Systems zu entwerfen. Da seine Mittheilungen noch nicht abgeschlossen sind, beschränken wir uns darauf, nur die Sätze anzudeuten, von welchen der Verfasser ausgeht, und die Beobachtungsresultate aufzunehmen, welche er dem vorhandenen Material zugefügt hat. Thomsen geht davon aus: 1) dafs die Intensität der chemischen Kraft in demselben Körper bei unveränderter Temperatur immer eine gleiche ist; 2) dafs die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ein Mafs der bei dem Procefs in Wirksamkeit getretenen chemischen Kraft ist. Die volle chemische Kraft eines Körpers, gleichbedeutend mit seiner Fähigkeit, Wärme zu entwickeln, nennt Thomsen das thermodyname Aequivalent des Körpers; isodynam oder heterodynam heifsen Körper von gleichem oder ungleichem thermodynamem Aequivalent. Er nimmt an, dafs die Wärmewirkung bei Bildung einer Verbindung gleich ist dem Unterschied zwischen der Summe der thermodynamen Aequivalente der Bestandtheile und dem thermodynamen Aequivalent der Verbindung. Es folgt hieraus: 1) dafs die Wärmewirkung bei Zerlegung einer Verbindung gleich aber entgegengesetzt ist derjenigen, welche bei ihrer Bildung stattfindet; 2) dafs die resultirende Wärmeentwickelung stets dieselbe ist, es mag eine Verbindung successive oder auf einmal aus ihren Bestandtheilen gebildet werden; 3) dafs der Unterschied zwischen der Wärmewirkung bei der Bildung zweier isodynamen Verbindungen von ähnlicher chemischer Formel gleich ist dem Unterschied

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 349; XC, 261; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 141; theilweiser Ausz. Pharm. Centr. 1853, 748.

der thermodynamen Aequivalente derjenigen Bestandtheile, durch welche die chemische Verschiedenheit beider Verbindungen bedingt ist.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Thomsen glaubt ferner, die Hypothese adoptiren zu dürfen, dafs die neutralen Salze der meisten Säuren, die Chlor-, die Jod-, die Bromverbindungen, jede Klasse für sich, isodyname Gruppen bilden, und folgert hieraus einige Sätze, welche das Experiment gröfstentheils schon bestätigt hat. Wenn aus neutralen Lösungen eine Basis durch die andere, ein Metall durch das andere, eine Säure durch die andere, ersetzt werden, so ist die Wärmewirkung allein durch die Natur der sich gegenseitig verdrängenden Körper bedingt und unabhängig von den übrigen Bestandtheilen. — Die Wärmewirkung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung ist stets um ein bestimmtes gröfser, als die bei der Bildung der entsprechenden Jod- oder Bromverbindung entwickelte Wärme. Wenn aus zwei Verbindungen durch gegenseitige Zersetzung zwei andere, den ersteren paarweise isodyname Verbindungen entstehen (z. B. wenn zwei neutrale Salze sich in wässeriger Lösung zersetzen), so tritt keine Wärmewirkung ein, wofern alle Verbindungen gelöst bleiben. Bei der Bildung eines Niederschlages erfolgt eine der Lösungswärme derselben gleiche, aber entgegengesetzte Wärmewirkung. Hiernach läfst sich durch doppelte Zersetzung neutraler Salze die Lösungswärme auch solcher Salze bestimmen, welche in Wasser in der That unlöslich sind. (Vgl. oben S. 18 und 19.)

Der zweite Abschnitt von Thomsen's Arbeit enthält eine Reihe experimenteller Bestimmungen der bei der Mischung von Säurehydraten und Oxyden mit Wasser erfolgenden Wärmewirkungen. Die Hydrate wurden mit einer grofsen Menge Wasser, im Durchschnitt mit 500 Aequivalenten, gemischt, die Mischung war gegen Mittheilung der Luftwärme geschützt und das Verfahren so eingerichtet, dafs die spec. Wärme des Hydrats aus der Rechnung fiel. Die Temperatursteigerung ging selten über 1°, der Unter-

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

schied der Temperaturen der Mischung und der Luft selten über 0°,5. Auf 1 Aeq. der Säure berechnet sind die Resultate die folgenden:

1. Schwefelsäurehydrate.

SO_3 + HO	mit viel Wasser	1078	im Mittel aus	6 Versuchen
SO_3 + 2 HO	» » »	678	» » »	4 »
SO_3 + 4 HO	» » »	393	» » »	3 »
SO_3 + 6 HO	» » »	280	» » »	4 »

Durch Abziehen der drei letzten Werthe von dem ersteren lassen sich folgende Wärmemengen berechnen, welche, wie man sieht, mit den von Favre und Silbermann für dieselben Fälle direct gefundenen Werthen übereinstimmen:

	nach Thomsen	nach Favre u. Silbermann
SO_3 + HO mit HO	400	396
SO_3 + HO mit 3 HO	685	685
SO_3 + HO mit 5 HO	798	800

2. Salpetersäurehydrate.

					nach Hefs
NO_5 + HO	mit viel Wasser	945	im Mittel aus	4 Versuchen.	969
NO_5 + 1,843 HO	» » »	710	» » »	7 »	
NO_5 + 3 HO	» » »	511	» » »	4 »	571
NO_5 + 4 HO	» » »	470	» » »	4 »	498
NO_5 + 4,18 HO	» » »	433	» » »	4 »	
NO_5 + 5 HO	» » »	339	» » »	3 »	366
NO_5 + 6 HO	» » »	273	» » »	3 »	284
NO_5 + 8 HO	» » »	174	» » »	3 »	186
NO_5 + 10 HO	» » »	119	» » »	3 »	

Zur Vergleichung sind die Resultate der älteren Versuche von Hefs ebenfalls beigesetzt.

3. Phosphorsäure.

PO_5 + 3 HO	mit viel Wasser	690	im Mittel aus	5 Versuchen
PO_5 + 5 HO	» » »	441	» » »	5 »
PO_5 + 7 HO	» » »	337	» » »	5 »
PO_5 + 9 HO	» » »	259	» » »	5 »
PO_5 + 11 HO	» » »	193	aus einem Versuch.	

Wasserfreie Phosphorsäure, welche indessen nicht unbedeutende Mengen rothen Phosphor enthielt, entwickelte bei der Mengung mit Wasser im Mittel aus 4 Versuchen 2800 Wärmeeinheiten.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

4. *Phosphorige Säure.*

$PO_3 + 3\ HO$	mit viel Wasser	466	im Mittel aus 3	Versuchen
$PO_3 + 6\ HO$	„ „ „	304	„ „ „ 2	„

5. *Essigsäure.*

$\bar{A} + 2{,}78\ HO$	mit viel Wasser	69	im Mittel aus 2	Versuchen
$\bar{A} + 3{,}46\ HO$	„ „ „	61	„ „ „ 2	„

Weinsäure gab gar keine Wärmewirkung bei Untersuchung einer concentrirten Lösung, welche sieben Aequivalente Wasser enthielt.

6. *Kalihydrat.*

$KO + 6\ HO$	mit viel Wasser	369	im Mittel aus 2	Versuchen
$KO + 8\ HO$	„ „ „	251	„ „ „ 2	„
$KO + 10\ HO$	„ „ „	153	„ „ „ 2	„
$KO + 12\ HO$	„ „ „	116	„ „ „ 2	„

7. *Natronhydrat.*

$NaO + 6\ HO$	mit viel Wasser	489	im Mittel aus 2	Versuchen
$NaO + 8\ HO$	„ „ „	261	„ „ „ 4	„
$NaO + 10\ HO$	„ „ „	180	„ „ „ 4	„
$NaO + 12\ HO$	„ „ „	58	„ „ „ 4	„

Die Wärmemenge, welche ein Hydrat bei der Mischung mit Wasser entwickelt, ist nach den vorstehenden Resultaten von der Natur des Radicals und von der Wassermenge, welche bis zur vollständigen Beendigung des Wärmeentwickelungsprocesses noch hinzukommen mufs, abhängig, ohne jedoch dieser Wassermenge proportional zu sein. Die volle Wärmewirkung tritt streng genommen erst bei Zumischung einer unbegrenzten Wassermenge ein. Selbst bei 80 bis 90 Aequivalenten Wassergehalt fand Thomsen die Wärmewirkung der Lösungen von Schwefelsäurehydrat noch nicht beendigt.

Ohne vorerst auf die theoretischen Entwickelungen einzugehen, welche Thomsen in der dritten Abtheilung seiner Arbeit giebt, bemerken wir nur, dass er aus denselben für die Wärmeentwickelung des Schwefelsäurehydrats bei seiner Mischung mit Wasser die Formel : $W = \frac{a}{a+n}C$ ableitet, worin a die Anzahl der zu SO_3HO gemischten Wasseratome, n und C aber Constanten bezeich-

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

nen, deren wahre Bedeutung aus der theoretischen Entwickelung näher erhellt. Berechnet man aus dem Mittel der in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate der Versuche von Favre und Silbermann und von Abria für die Fälle a = 1, = 2, = 3, = 4, = 5, C und n nach der Methode der kleinsten Quadrate, so wird die obige Formel

$$W = \frac{a}{a + 1{,}7446} \cdot 1085$$

und hieraus ergiebt sich folgende Vergleichung :

a	berechnet	Favre u. Silbermann	Abria	a	berechnet	Favre u. Silbermann	Abria
$\frac{1}{8}$	73	58	—	4	756	749	762
$\frac{1}{4}$	136	115	—	5	805	800	806
$\frac{1}{2}$	242	223	—	6	841	834	—
1	395	396	394	7	871	869	—
2	580	580	581	8	891	889	—
3	686	685	693	9	909	909	—

Die mangelnde Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung bei den drei ersten Werthen erklärt Thomsen daraus, dafs ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Wassermenge hier einen grofsen Einflufs üben mufs.

Aus dem Verdichtungsverhältnifs bei Mischung von Wasser und Schwefelsäurehydrat gelangt Thomsen mittelst theoretischer Entwickelungen, welche sich auf die Molecularvolume beziehen, auf welche hier indessen nicht näher eingegangen werden soll, zu einer neuen Bestimmung der in obiger Formel gebrauchten Constanten n. Er findet n = 1,762, während die thermischen Wirkungen n = 1,745 ergeben hatten. Der Unterschied ist äufserst unbedeutend, wie sich sehr deutlich zeigt, wenn man mit dem letzteren Werthe von n nach Thomsen's Formeln die Verdichtungsverhältnisse bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser rückwärts berechnet.

Die sämmtlichen Wärmewirkungen der Mischungen von Salpetersäurehydrat mit Wasser können nicht in eine ähnliche Formel gefafst werden, wie bei der Schwefelsäure, weil für den Fall NO_5 HO + 3 HO eine plötzliche Aenderung im stetigen Verlauf jener Wirkungen eintritt. Die

Verbindung $NO_5(HO)_4$ hat das Maximum der Siedhitze, es ist nämlich der Siedepunkt Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

86° für NO_5HO; 121° für $NO_5(HO)_4$; 100° für Wasser.

Wenn man indessen von der Verbindung $NO_5(HO)_4$ ausgeht und deren Verdünnungen durch Wasser untersucht, so kann man die Wärmewirkungen durch die Formel : $W = \frac{a}{a + 2{,}335} 474$ ausdrücken. Es ergiebt sich folgende Zusammenstellung :

	$NO_5 + (HO)_{a+4}$ mit vielem Wasser	
a	Versuch	Rechnung
0	472	474
1	341	331
2	275	255
4	175	174
6	121	132

Aehnliches gilt für die Wärmewirkungen der Phosphorsäurehydrate, wenn man $PO_5 + 3\ HO$ als selbstständige chemische Verbindung, und in obiger Formel $C = 692$, $n = 3{,}715$ annimmt. Es ergiebt sich dann folgende Vergleichung :

	$PO_5 + (HO)_{a+3}$ mit vielem Wasser	
a	Versuch	Rechnung
0	693	692
2	446	450
4	352	338
6	264	265
8	199	219

Favre (1) hat Versuche über die Menge der durch den galvanischen Strom entwickelten Wärme im Verhältnifs zur Quantität der Electrolyse angestellt, indem er in das von ihm und Silbermann (S. 11) construirte Quecksilbercalorimeter ein galvanisches Element einsenkte, dessen Stromkreis durch Platindrähte von verschiedener Dicke und Länge geschlossen wurde. Er fand, dafs bei gleichen Mengen entwickelten Wasserstoffgases auch unter allen Umständen Wärmeentwickelung bei der Electrolyse.

(1) Compt. rend. XXXVI, 342; Instit. 1853, 66; Arch. ph. nat. XXII, 270.

Wärmeentwickelung bei der Electrolyse.

gleiche Wärmemengen entbunden wurden. Die Untersuchung, ob die Wärmemengen die nämlichen blieben, mochte ein durch den Strom magnetisirter Eisenkern dem Maximum seiner Tragkraft entsprechend belastet sein oder nicht, hat noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt.

W. Thomson (1) bemerkt, man habe es als einen Einwand gegen die chemische Theorie der electrischen Säule betrachtet, dafs ihr zufolge die electromotorische Kraft aller Elemente, welche aus Zink und irgend einem andern weniger oxydabeln Metall gebildet sind, gleich sein müsse, während doch ein Zinkzinnelement nur etwa die Hälfte der Kraft eines Zinkplatinelements besitze. Joule habe aber den Schlüssel zur Hebung dieser Schwierigkeit gegeben, indem er zeigte, dafs ungleiche Wärmemengen bei der Entwickelung gleicher Wasserstoffmengen an verschiedenen Metallflächen entbunden werden. Thomson hat nun in Beziehung auf diesen Gegenstand folgenden Satz bewiesen : ein schwacher continuirlicher Strom, welcher mittelst einer Zinkelectrode durch eine Zersetzungszelle geführt wird, entwickelt auf der Zinkfläche mehr Wärme, als wenn er durch die nämliche Zelle mittelst einer Platinelectrode geführt würde; der Unterschied beider Wärmemengen ist derjenigen gleich, welche ein Zinkplatinelement in einem Draht von sehr beträchtlichem Widerstand und bei gleicher Stromstärke, wie die vorher angenommene, entwickeln würde. — Von zwei Zellen, welche in denselben Stromkreis eingeschlossen waren und aus deren ersterer der Strom durch eine Zinkelectrode, aus der zweiten durch eine Platinelectrode austrat, entwickelte die erstere eine merklich gröfsere Wärmemenge. Trennt man die beiden Electroden einer Zelle durch poröse Diaphragmen, so entwickeln schwache Ströme wenigstens bei Anwendung von Zinkelectroden mehr Wärme am negativen,

(1) Arch. ph. nat. XXIV, 171, aus den Mittheil. bei der 22. British association for the advanc. of science.

als am positiven Pole, bei Anwendung von Platinelectroden fand das Umgekehrte statt.

Mechanische Theorie der Wärme.

Koosen (1) hat eine Abhandlung über das Verhältnifs permanenter Gase zur Wärme publicirt, welche sich durch die geschickte Art auszeichnet, mit welcher der Verfasser die Theorie des Regenerators der calorischen Maschine benutzt, um den Leser von dem Standpunkt der Hypothese, welche den Untersuchungen von Carnot und Clapeyron (2) zu Grunde lag, auf denjenigen der neueren, hauptsächlich durch die Ideen von Mayer und die Experimente von Joule begründeten Wärmetheorie überzuführen. Zugleich ergiebt sich, unter welchen Bedingungen die Luftexpansionsmaschine dem Ideal einer Wärmebetriebsmaschine, d. h. einer solchen, in welcher nur so viel Wärme verschwindet, als in Arbeit umgesetzt wird, nahe kommen würde. Es würde diefs dann der Fall sein, wenn die aus dem Betriebscylinder ausgestofsene Luft im Regenerator durch so viele einander unendlich nahe Metallnetze striche, dafs sie von der Temperatur des mit dem Feuerraum in Berührung stehenden Cylinders auf die Temperatur der Atmosphäre abgekühlt würde, ohne unterwegs einmal mit einem Körper in Berührung gewesen zu sein, welcher gegen die vorbeistreichende Luft eine endliche Temperaturdifferenz darböte. Ebenso würde die vorher comprimirte atmosphärische Luft unter gleichen Bedingungen zum Betriebscylinder gelangen, nachdem sie dessen Temperatur unterwegs im Regenerator angenommen. Nur die Wärme, welche erforderlich ist, die Luft während ihrer Expansion im Betriebscylinder auf ihrer Anfangstemperatur zu erhalten, müfste die Luft in jedem Augenblick von den durch das Feuer erhitzten Wänden des Cylinders entnehmen, und diese Wärmemenge würde im Betrieb unmittelbar in Arbeit umgesetzt.

Ist t die Temperatur des Cylinders, t_0 die der Atmosphäre, T_1 die Temperatur der aus dem Cylinder ausge-

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 437. — (2) Jahresber. f. 1850, 37.

Mechanische Theorie der Wärme.

tretenen Luft, nachdem sie eine Strecke x des Regenerators durchströmt hat, T die Temperatur der aus der Atmosphäre einströmenden Luft an derselben Stelle, so berechnet Koosen folgende Ausdrücke:

$$T_1 = t - \frac{sx(t-t_0)}{1+sL}; \quad T = t - (1+sx)\frac{(t-t_0)}{1+sL},$$

worin L die ganze Länge des Regenerators und s eine von den specifischen Wärmen und den specifischen Gewichten der Substanz der Metallnetze und der Luft abhängige Constante, und zwar insbesondere proportional der specifischen Wärme des angewendeten Metalles, bedeuten. T_1 kann für $x = L$ nur dann der Temperatur t_0 der Atmosphäre gleich werden, wenn L unendlich grofs ist; ebenso ist aber dann auch die Temperatur T der einströmenden Luft gleich t geworden, bis die Luft am Cylinder ankommt. Der Unterschied $T_1 - T = \frac{t - t_0}{1+sL}$ der sich abkühlenden Luftschicht in irgend einem Querschnitt des Regenerators und des Regenerators selbst in dem nämlichen Querschnitt ist verschwindend klein, wenn das Product sL sehr grofs ist. Also nicht allein durch Verlängerung des Regenerators, sondern durch die mit Rücksicht auf die specifische Wärme getroffene Auswahl des Metalls kann man sich diesem idealen Zustande nähern.

Nachdem nun Koosen an dem Beispiel der vollkommen calorischen Maschine klar gemacht, dafs die mechanische Leistung keineswegs, wie Carnot (1) annahm, davon abhängig ist, dafs eine gewisse Wärmemenge aus einem heifsen in einen kalten Körper übergehe, sondern dafs die aufgenommene Wärme nur dazu diene, die durch Ausdehnung der Luft verschwundene zu ersetzen, entwickelt er weiter, dafs es bei einem Gase nur fühlbare, keine latente

(1) Es scheint indessen, dafs Carnot wenigstens für den Fall der Maximumsleistung sich den Vorgang nicht anders gedacht habe, als Koosen ihn betrachtet wissen will; vgl. Jahresber. f. 1850, 37.

Wärme gebe. Er stützt diesen Satz auf die Versuche von Joule, bei welchen dieser Forscher einmal stark comprimirte Luft in ein luftleeres Gefäfs überströmen liefs und dabei keine Aenderung der Gesammttemperatur wahrnahm, während das anderemal, wo er comprimirte Luft in die Atmosphäre strömen liefs, einen der geleisteten Arbeit proportionalen Wärmeverlust beobachtete. Es sei damit nicht gesagt, bemerkt Koosen, dafs Wärme sich in mechanische Arbeit wirklich umwandele, sondern die Uebertragung durch Arbeit sei nur als eine dritte Fortpflanzungsart der Wärme zu denjenigen durch Leitung und Strahlung hinzuzunehmen. Mechanische Theorie der Wärme.

In dem Falle, wenn comprimirte Luft aus einem Gefäfse in ein zweites überströmt, wird bekanntlich die Temperatur im letzteren um einige Grade erhöht, im ersteren um eben so viel erniedrigt, ohne dafs die Gesammtwärme dadurch eine Aenderung erleidet. Clément und Desormes erklärten diese Erscheinung aus einer specifischen Wärme des Vacuums; Koosen sieht darin (wie diefs auch von Andern schon geschehen ist) nur eine Uebertragung von Wärme vermittelst der mechanischen Arbeit, welche die später überströmende Luft bei Verdichtung der zuerst übergeströmten leistet. Durch eine mathematische Betrachtung findet er die ganze bis zur Ausgleichung der Spannungen geleistete Arbeit $= P \,.\, V \,.\, 0{,}1931$, wo P und V die im ersten Gefäfse im Anfang des Versuchs vorhandenen Druck- und Volumgröfsen bedeuten. Dieser Ausdruck giebt indessen, auf Joule's Versuche angewendet, eine weit geringere Wärmewirkung, als sie beobachtet wurde, was Koosen aus der beim Ueberströmen stattfindenden Reibung erklärt. Er glaubt, man werde sich durch gehörige Abänderung des Versuchs dem theoretischen Resultat weit mehr nähern können.

Koosen bemerkt, dafs eigentlich nur die specifische Wärme der Gase bei constantem Volum einen unveränderlichen Werth habe, indem die Volumänderung, welche er-

Mechanische Theorie der Wärme.

forderlich sei, das Gas bei steigender Temperatur auf dem anfänglichen Druck zu erhalten, unter Leistung sehr ungleicher Mengen mechanischer Arbeit, folglich unter Bindung sehr ungleicher Wärmemengen geschehen könne. Der Verfasser weist diefs an den zwei extremen Fällen, in deren erstem der Druck in jedem Augenblick des Versuchs wirklich constant ist, in deren zweitem die Temperaturerhöhung τ erst bei constantem Volum vorgenommen, dieses aber dann bis zur Herstellung des anfänglichen Druckes erweitert gedacht wird, mittelst mathematischer Entwickelung näher nach. In dem ersten Falle, dem sich die Versuche von Laroche und Bérard möglichst genähert haben, ist der Unterschied beider specifischer Wärmen noch am Geringsten. Doch glaubt Koosen, dafs durchschnittlich die spec. Wärme der Luft bei allen Messungen etwas zu grofs erhalten worden sei. — Ist c die spec. Wärme bei constantem Druck, c′ diejenige bei constantem Volum, so ist $(c-c')\,dt$ die Wärmemenge, welche bei der mit der Temperaturerhöhung dt verbundenen Ausdehnung dv unter dem constanten Druck p in der Form mechanischen Effectes ausgetreten ist. Dieser Effect ist $= p dv$ und vermöge der Gleichung $pv = K(1 + \alpha t)$, welche das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz darstellt, auch $= K.\alpha.dt$. Man hat demnach für das mechanische Aequivalent der Wärme $A = \frac{K\alpha}{c-c'}$. Diese Gleichung, in Verbindung mit dem aus der Schallfortpflanzung mit hinreichender Genauigkeit abgeleiteten Quotienten $\frac{c}{c'} = \mu$, gestattet eine Controle für die experimentellen Bestimmungen von c und c′.

Indem Koosen den Fall, in welchem Luft sich in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfse ausdehnt und dabei jeden Augenblick einen ihrer ganzen Spannung entsprechenden Widerstand überwindet, so dafs die dieser höchst möglichen Arbeit entsprechende Wärmemenge austritt, mathematisch behandelt, gelangt er zu den drei folgenden Relationen:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\mu}; \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}\right)^{\frac{\mu}{\mu-1}};$$

$$\frac{v_0}{v} = \left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}\right)^{\frac{1}{\mu-1}}$$

zwischen Druck und Volum, Druck und Temperatur und Volum und Temperatur, deren erste von Poisson (1) schon entwickelt wurde.

Unter der Annahme, die Ausdehnung geschehe bis ins Unendliche, also bis $p=0$, gelangt Koosen zu einem Ausdruck für die gesammte in einer gegebenen Gewichtsmenge Gas bei der Temperatur t_0 enthaltene Wärme, nämlich $q = \frac{k(1+\alpha t_0)}{(\mu - 1) A}$, wie man sieht, eine lineare Function der Temperatur. Der Quotient $\frac{dq}{dt} = \frac{k \alpha}{(\mu-1) A}$ ist gleich der spec. Wärme bei constantem Volum, und durch Einsetzen der für die atmosphärische Luft geltenden Werthe der auf der linken Seite der Gleichung vorkommenden Gröfsen erhält man jene spec. Wärme $c' = 0{,}18$, während man aus der bekannten spec. Wärme bei constantem Druck $c = 0{,}267$ mittelst des Quotienten $\mu = 1{,}421$ den Werth $c' = 0{,}187$ ableitet.

Man darf, um die Uebereinstimmung zwischen den Betrachtungen von Koosen und den in früheren Berichten mitgetheilten allgemeineren Entwickelungen von Clausius, Thomson und Rankine (2) nicht zu vermissen, nicht übersehen, dafs Koosen überall die Gültigkeit der Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze voraussetzt, seine Resultate also nur innerhalb der hierdurch gegebenen Grenzen Anwendung finden.

Am Schlusse seiner Abhandlung fügt der Verfasser noch einige Betrachtungen allgemeinerer Art hinzu. Um

(1) Jahresber. f. 1850, 42. — (2) Jahresber. f. 1850, 37. 47. 49; f. 1851, 25. 28. 31. 32. 36.

Mechanische Theorie der Wärme.

auf eine anschauliche Weise zu zeigen, dafs Luft, welche sich ausdehnt, ohne mechanische Arbeit zu leisten, ihre Temperatur beibehält, liefs Koosen in einem 8 Zoll langen, 1 Zoll im Durchmesser haltenden Cylinder von starkem Eisenblech die Luft mittelst eines mit der Hand bewegten, luftdicht und mit möglichst wenig Reibung gehenden Stempels auf etwa 1/5 ihres Volums zusammendrücken, dann aber jedesmal den Kolben frei zurückgehen, so dafs die eingeprefste Luft nur die Reibung und den atmosphärischen Druck zu überwinden hatte. Nach hundert einander rasch folgenden Compressionen hatte sich die ganze Eisenmasse um etwa 15° bis 20° erwärmt. Die grofse Erhitzung der Luft, welche hiernach stattgefunden haben mufste, konnte nach Koosen's Ansicht unmöglich durch die Reibung allein hervorgerufen sein.

Wenn feste Massen oder Flüssigkeiten durch mechanische Kräfte zusammengedrückt werden und sich dann unter weit geringeren Widerständen wieder ausdehnen, mufs ein grofser Theil der mechanischen Arbeit als Wärme zum Vorschein kommen. Die Erhitzung kalter Metalle durch Hämmern beruht hierauf, desgleichen die Wärmeentwickelung durch Reibung, da diese aus einer Menge kleiner Stöfse besteht, nach welchen die Theilchen unter geringerem Widerstand in ihre frühere Lage zurückkehren. Dafs keineswegs eine bleibende Formänderung Bedingung für die bei diesen Vorgängen auftretende Wärme ist, beweist die Wärmeentwickelung bei der Flüssigkeitsreibung, welche Joule zu seinen Messungen des mechanischen Wärmeäquivalentes gedient hat. — Endlich weist Koosen noch darauf hin, dafs, analog mit der Reibung, die Entwickelung der Wärme aus festen und flüssigen Körpern, wenn sie von wiederholten Impulsen fester elastischer Medien, d. h. von Wellen getroffen werden, also die strahlende Wärme, aus einer ähnlichen Absorption der lebendigen Kraft des äufsern Impulses sich erklären lasse. Ein theilweises Verschwinden der lebendigen Kraft von Schwingungen beim

Mechanische Theorie der Wärme.

Auftreffen auf andere Medien ist nur dadurch möglich, dafs die Compressionen unter einem andern Druck des schwingenden Mittels erfolgen, als die nachherige Wiederausdehnung.

Wir fügen hier eine Beobachtung von Regnault (1) an, welche derselbe in der Publication seiner Messungen der specifischen Wärmen einfacher und zusammengesetzter Gasarten (vgl. diesen Bericht unter spec. Wärme) als eine solche mittheilt, welche ihn schon vor längerer Zeit veranlafst habe, in seinen Vorträgen ähnliche Ideen auszusprechen, wie sie den Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorieen von Mayer, Joule, Clausius, Thomson und Rankine zu Grunde liegen. Eine Gasmasse M durchstreicht bei drei aufeinander folgenden Versuchen ein Schlangenrohr, worin sie sich auf 100° erwärmt, und dann ein Calorimeter, dessen anfängliche Temperatur 0° ist. Bei dem ersten Versuch erwärmt sich das Gas unter dem Druck der Atmosphäre, bei dem zweiten geht es durch beide Apparate unter dem Druck von 10 Atmosphären, bei dem dritten Versuch erwärmt sich das Gas unter dem Druck von 10 Atmosphären und dehnt sich im Calorimeter bis unter den Druck von 1 Atmosphäre aus. Bezeichnet man die Temperaturerhöhungen des letzteren bei diesen drei Versuchen mit t, t' und t'', so findet man t' beinahe gleich t, und t'', welches man wegen der bei der Ausdehnung vom einfachen aufs zehnfache Volum absorbirten Wärme kleiner erwarten sollte, ergiebt der Versuch gröfser als t und t'.

Die Resultate, welche Regnault bei seinen Messungen der spec. Wärme einfacher und zusammengesetzter Gase (vgl. diesen Bericht unter spec. Wärme) erhielt, sind von Rankine (2) zu einigen interessanten theoretischen Ableitungen und Vergleichungen benutzt worden. Ist zunächst der Elasticitätsmodul der Luft bei 0° : h = 26214

(1) Compt. rend. XXXVI, 680; Pogg. Ann. LXXXIX, 340. — (2) Phil. Mag. [4] V, 437.

Mechanische Theorie der Wärme.

Fufs; die absolute Temperatur des Eispunkts, mit einem vollkommenen Gasthermometer gemessen, $\tau_0 = 274^0,6$; das mechanische Aequivalent der spec. Wärme des Wassers oder Joule's Wärmeäquivalent $K_\omega = 1389,6$ Fufspfund; das Verhältnifs der spec. Wärme der Luft bei constantem Druck zu der spec. Wärme bei constantem Volum $1 + N = 1,4$ oder $= 1,41$; so sind die Arbeitsäquivalente dieser beiden spec. Wärmen der Luft in Fufsen : $K_v = \frac{h}{\tau_0 N}$ und $K_p = \frac{h}{T_0}\left(\frac{1}{N} + 1\right)$, und es berechnen sich demnach die folgenden Werthe :

	K_v	K_p	$\frac{K_v}{K_\omega}$	$\frac{K_p}{K_\omega}$
Für 1 + N = 1,40 . . .	238,6	334,0	0,1717	0,2404
Für 1 + N = 1,41 . . .	232,8	328,2	0,1675	0,2361
Joule's(1) Versuche . . .	—	—	—	0,23
Regnault's Versuche				
zwischen — 30° u. + 10° C.	—	—	—	0,2379
„ + 10° u. + 100° C.	—	—	—	0,2379
„ 0° u. 225° C.	—	—	—	0,2376

Rankine bemerkt, dafs die Unveränderlichkeit der spec. Wärme der Luft zwischen — 30° + 225° für seine Theorie der Molecularwirbel spreche, aus welcher er jene Unveränderlichkeit theoretisch abgeleitet habe. Der mit dem Coëfficienten 1,41 theoretisch abgeleitete Werth der spec. Wärme der Luft schliefst sich so nahe an den beobachteten an, als es die unvermeidlichen Beobachtungsfehler erwarten lassen.

Wenn H_1 das mechanische Aequivalent der ganzen Wärmesumme ist, welche von einer thermodynamischen Maschine bei der absoluten Temperatur τ_1 aufgenommen wird, H_2 das entsprechende Aequivalent für die Temperatur τ_2, k die Temperatur des absoluten Nullpunkts der

(1) Joule hat sich veranlafst gesehen, seine Resultate gegen eine kritische Bemerkung Regnault's in Schutz zu nehmen : Phil. Mag. [4] VI, 143; Instit. 1853, 382.

Wärme, so ist die theoretische Leistung einer zwischen den Temperaturen τ_1 und τ_2 thätigen Maschine $\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 - k}$ und Carnot's Function hat den Werth $= \frac{K\omega}{\tau - k} = \frac{1}{C}$ (1). Mechanische Theorie der Wärme.

Aus der von Regnault bestimmten spec. Wärme des gesättigten Wasserdampfs, nämlich 0,475, folgt, dafs für diesen die Verhältnisse zwischen Druck, Dichte und Temperatur bei hohen Spannungen weit von denjenigen eines vollkommenen Gases verschieden sind.

In einer zweiten Mittheilung giebt Rankinė (2) eine Vergleichung zwischen den experimentell bestimmten und den mit Hülfe von Regnault's Zahlen und nach den Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Schallgeschwindigkeiten in einigen Gasen. Wenn die Bezeichnungen, welche oben gebraucht wurden, beibehalten werden und V das Volum der Gewichtseinheit eines Gases bei 0° und dem Druck P bedeutet, so ist die Schallgeschwindigkeit bekanntlich durch den Ausdruck : $u = \sqrt{gh \frac{K_p}{K_v}}$ gegeben. Um nun aus den von Regnault gemessenen Werthen von $\frac{K_p}{K\omega}$, das Verhältnifs $\frac{K_p}{K_v}$ ableiten zu können, bedarf es einer durch die Theorie gebotenen Relation zwischen $\frac{K_p}{K\omega}$ und $\frac{K_v}{K\omega}$, welche Rankine in seinen theoretischen Entwickelungen in folgender Form erhält :

$$\frac{K_p - K_v}{K\omega} = \varphi(\tau) \frac{\left(\frac{dP}{d\tau}\right)^2}{-\frac{dP}{dV}}.$$

Nun ist aber, wie oben schon bemerkt wurde, $\varphi(\tau) = \tau - k$ zu setzen, ferner $\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{\tau - \lambda}$, wo λ nahe

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 44. — (2) Phil. Mag. [4] V, 483.

Mechanische Theorie der Wärme.

$= 1^{0},6$, und $-\frac{dP}{dV} = \frac{P}{V}$, somit findet man $\frac{K_p - K_v}{K_\varpi}$ $= \frac{\tau - k}{(\tau - \lambda)^2}$. P . V. Unter Anwendung dieser Formeln ergiebt sich die folgende Zusammenstellung :

Gase	Aus der Beobachtung			Aus der Theorie			Schallgeschwindigkeit bei 0°		Beobachter
	h. Regnault Meter	$\frac{K_p}{K_\varpi}$ Regnault	K_p Meter	K_pK_v Meter	K_v Meter	$\frac{K_p}{K_v}$	Theorie Meter	Beobacht. Meter	
Luft . . .	7990	0,2379	100,76	29,27	71,49	1,4094	332,35	332,37	Bravais, Martins
								332,25	Moll, v. Beek
Sauerstoff .	7226,8	0,2182	92,41	26,47	65,94	1,4014	315,19	317,7	Dulong
Wasserstoff .	115462	3,4046	1442	428	1019	1,4150	1265,9	1269,5	Dulong
Kohlenoxyd	8259,3	0,2479	105,0	30,25	74,75	1,4047	337,34	337,40	Dulong
Kohlensäure	5225,6	0,2164	91,65	19,56	72,09	1,2714	255,28	261,6	Dulong

Bei der Kohlensäure wird die Rechnung verwickelter, weil es nöthig ist, bei diesem Gase die Cohäsion der Theilchen mit in Anschlag zu bringen. Wegen der gröfseren Menge influirender Fehlerquellen ist daher auch bei der Kohlensäure die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem theoretisch berechneten Resultat nicht ganz so befriedigend, als bei den übrigen Gasen.

Reech (1) hat eine ausführliche mathematische Theorie der mechanischen Wirkungen der Wärme publicirt.

W. Thomson (2) hat eine mathematische Lösung des Problems gegeben, welche Arbeit von einem in seinen verschiedenen Theilen ungleich erhitzten Körper, welcher aber weder von Aufsen Wärme empfängt, noch solche nach Aufsen abgiebt, geleistet werden kann, wenn die Temperaturausgleichung durch Vermittelung vollkommener thermodynamischer Maschinen geschieht. Er hat ferner die Gröfse der über den Körper gleichmäfsig verbreiteten Endtemperatur, welche unter diesen Umständen eintritt, zu ermitteln gesucht. Da Thomson das Resultat seiner Analyse nicht

(1) Liouville, Journal des mathématiques pures et appliquées XVIII, 357. — (2) Phil. Mag. [4] V, 102.

mit physikalischen Daten vergleicht, so theilen wir den Gang der Entwickelung nicht mit.

Mechanische Wirkung chemischer Kräfte.

Joule (1) hat eine vergleichende Betrachtung des Nutzeffectes derjenigen Maschinen gegeben, in welchen chemische Kräfte als letzte Ursache der Bewegung dienen. Er theilt diese Maschinen in drei Klassen : 1) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte unter Vermittelung der Lebenskraft wirken, die Kraftäufserungen des thierischen Organismus; 2) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte unter Vermittelung des electrischen Stromes arbeiten, die gewöhnlichen electromagnetischen Maschinen; 3) diejenigen, in welchen die chemischen Kräfte durch die Wärme wirken, welche sie entbinden, die Dampfmaschinen und heifse Luft-Maschinen.

Bezüglich der ersteren Klasse beschränkt sich der Verfasser auf allgemeinere Betrachtungen; er ist der Ansicht, dafs die Versuche und Beobachtungen von Magnus und Liebig über die Art, wie der eingeathmete Sauerstoff im Organismus sich in Kohlensäure verwandelt, zu dem Schlusse führen, dafs bei jeder Anstrengung eines Thieres ein Theil der Muskelfaser sich mit Sauerstoff verbindet und die ganze bei dieser Verbindung entwickelte Kraft in Muskelthätigkeit umgesetzt wird, ohne einen Verlust in der Form von Wärme. Dieser Schlufs, welcher noch aufserdem durch Versuche gestützt wird, welche Joule mit Scoresby (2) gemeinschaftlich publicirte, beweist, dafs der thierische Organismus unter dem Gesichtspunkt der Kraftöconomie eine unendlich vollkommenere Maschine ist, als alle von Menschen erfundenen.

Ihr am nächsten kommt in der angedeuteten Beziehung die electromagnetische Maschine. Ist a die Intensität des electrischen Stromes beim Ruhezustand, b während der

(1) Phil. Mag. [4] V, 1; Instit. 1853, 164; Dingl. pol. J. CXXVIII, 81; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 179. — (2) Phil. Mag. [3] XXVIII, 451.

Mechanische Wirkung chemischer Kräfte.

Bewegung der Maschine, so ist $\frac{a-b}{a}$ der Antheil chemischer Kraft, welcher mechanisch nutzbar wird.

Joule's eigene Versuche haben ergeben, dafs 1 Gran Zink, in der Daniell'schen Kette verzehrt, so viel Wärme entwickeln kann, um 1 Pfund Wasser um 0°,105 C. zu erwärmen, während das mechanische Aequivalent der Wärme gleich 1389 Fufspfund ist. Hiernach ist die Arbeit, entsprechend der Auflösung von 1 Gran Zink in der Daniell'schen Kette, $A = \frac{145,8\,(a-b)}{a}$.

Bezüglich der Wärmemaschinen geht Joule von einem Satze aus, welchen W. Thomson in seiner dynamischen Theorie der Wärme bewiesen, nämlich dafs, wenn die bei Zusammendrückung eines Gases entwickelte Wärme äquivalent ist der dabei aufgewendeten Arbeit, der Wärmeantheil, welcher von einer vollkommenen thermodynamischen Maschine in Arbeit umgesetzt wird, gleich ist dem durchlaufenen Temperaturabstande, dividirt durch die höchste dabei vorkommende Temperatur, gerechnet vom absoluten Nullpunkt der Wärme an. Sind a und b die Grenzen dieses Temperaturabstandes (bei einer Dampfmaschine z. B. die Temperatur des Kessels und des Condensators), in absoluter Temperatur ausgedrückt, so ist jener Wärmeantheil durch $\frac{a-b}{a}$, also durch einen ähnlichen Ausdruck, wie die nützlich verwendete Kraft bei der electromagnetischen Maschine gegeben. Da das Kraftäquivalent von 1 Gran Kohle = 1261,45 Fufspfund, so ist die Arbeit jeder thermodynamischen Maschine $= \frac{1261,45\,(a-b)}{a}$; bei einer Dampfmaschine müfste man sich freilich hierbei die Expansion bis zur äufsersten Grenze getrieben denken und von jedem Verlust durch Reibung, sowie von jedem nutzlosen Entweichen der Wärme absehen.

W. Thomson hat auf den Vorzug aufmerksam gemacht, welchen die mit heifser Luft getriebenen

Maschinen darin besitzen, dafs sie (wenigstens in der Theorie) innerhalb eines so grofsen Temperaturintervalls arbeiten können. Joule's Maschine, welche die durch Thomson's Formel ausgedrückten Vorzüge in sich vereinigt, besteht aus drei Theilen, einer Verdichtungspumpe, einem Erhitzungsbehälter und einem Expansionscylinder. Der Raumgehalt des Cylinders verhält sich zu dem der Pumpe wie die absolute Temperatur der Luft beim Austritt aus dem Erhitzungsbehälter zu der Temperatur beim Eintritt. Der Expansionsmechanismus schliefst jedesmal ab, wenn so viel Luft aus dem Behälter ausgetreten ist, als ein Pumpenstofs ihm zuführt. Aus dem Cylinder tritt die Luft bei dem atmosphärischen Drucke und der oben mit b bezeichneten absoluten Temperatur aus. — Um eine Vergleichung des Effectes einer derartigen Maschine mit einer Dampfmaschine vorzunehmen, denkt sich Joule eine Maschine der ersten Art, welche mit 15 Pfund Druck auf den Quadratzoll und bei 10° Lufttemperatur arbeitet. Die Expansion erstreckt sich auf drei Viertel des Cylinders. In der Verdichtungspumpe findet das umgekehrte Verhältnifs statt; der Kolben durchläuft drei Viertel des Weges, ehe die Luft so weit verdichtet ist, um in den Behälter einzudringen. Die Temperatur, mit welcher sie eintritt, findet man nach Poisson's Formel $t' = t \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1}$, also aus der Gleichung $t' = (273 + 10) \left(\frac{4}{1}\right)^{0,41} = 226^{\circ},4$, der Druck beträgt 105,9 Pfund auf den Quadratzoll. Verhält sich der Raumgehalt des Cylinders zu dem der Pumpe wie 4 : 3, so wird die Dichte der Luft in beiden Räumen sich wie 3 : 4 verhalten müssen, wenn die Luftmenge im Behälter unverändert bleiben soll. Die Temperatur der letzteren mufs daher auf 392°,8 erhalten werden, wenn sie dem Druck von 105°,9 Pfund das Gleichgewicht halten soll. Während aber die Luft unter den angegebenen Verhältnissen aus dem Behälter in den Cylinder strömt, verläfst

Mechanische Wirkung chemischer Kräfte.

Mechanische Wirkung chemischer Kräfte.

sie den letzteren bei dem atmosphärischen Druck und der Temperatur von 104°,5. Legt man der Effectberechnung nach der oben gegebenen Formel das im Expansionscylinder durchlaufene Temperaturintervall zu Grunde und verwandelt die Temperaturen in absolute, so ist die Arbeit, welche bei der Verzehrung von 1 Gran Steinkohle entwickelt wird :

$$A = \frac{1261,45\,(665,6 - 377,5)}{665,6} = 546,9 \text{ Fufspfund.}$$

Um mit dieser Maschine eine Dampfmaschine unter den möglichst günstigen Umständen zu vergleichen, nimmt Joule an, dafs der Dampf noch bei einer Spannung von 14 Atmosphären mit Sicherheit verwendet werden könne. Nach den Versuchen der franz. Academiker entspricht dieser Spannung eine Temperatur von 197°,2; wird der Condensator auf 26°,7 erhalten, so ist die Arbeit von 1 Gran Steinkohle

$$A = \frac{1261,45\,(470 - 299,4)}{470} = 457,76 \text{ Fufspfund,}$$

also kleiner als die obige, während die Maschine mit heifser Luft nur in mittleren, die Dampfmaschine unter den günstigsten Verhältnissen angenommen ist. Am Schlusse seiner Arbeit macht Joule noch einige Bemerkungen darüber, wie man die theoretischen Vorzüge der Maschine mit heifser Luft möglichst verwirklichen könne, unter Anderem, indem man die im Feuerraum entwickelte Wärme dadurch möglichst nutzbar mache, dafs man die Luft beim Uebergang aus der Verdichtungspumpe in den Expansionscylinder durch den Feuerraum selbst streichen lasse.

Mechanische Wirkung erhitzter Luft.

Rankine (1) bemerkt in einem Zusatz zu der mitgetheilten Arbeit Joule's, dafs bei den Wärmemaschinen die Functionen a und b, wie Joule angenommen, den absoluten Temperaturen proportional seien, wenn man die specifische Wärme des Gases als eine bei allen Temperaturen constante Gröfse ansehen dürfe, oder wenn die bei der

(1) Phil. Mag. [4] V, 6.

Zusammendrückung eines Gases entwickelte Wärme das volle Aequivalent der angewendeten Kraft sei, was indessen nur bei dem sogenannten vollkommenen Gaszustand eintreten könne. Aus seiner Theorie der Molecularwirbel (1) hat Rankine abgeleitet, dafs a und b den absoluten Temperaturen, vermindert um eine constante Gröfse k, proportional sind, welche nichts anderes sein soll, als der Abstand des absoluten Nullpunktes der Gaselasticität von dem absoluten Nullpunkt der Wärme, ein Werth, den Rankine annähernd zu 2° bestimmt hat. Es wäre also danach $\frac{a-b}{a} = \frac{t_a - t_b}{t_a - k}$. Der genannte Mathematiker setzt weiter unter Beifügung der bezüglichen Formeln auseinander, wie die Gröfse k aus den Versuchen von Joule und Thomson (2) über den Ausflufs comprimirter Luft bestimmt werden könne, namentlich, wenn diese Versuche auf Kohlensäure ausgedehnt würden, weil sich diese weiter vom vollkommenen Gaszustand entfernt, als atmosphärische Luft. Rankine giebt ferner an, theoretisch gefunden zu haben, dafs die zur Aufhebung der Cohäsion bei der Kohlensäure verwendete Wärme direct proportional sei dem Unterschied zwischen der anfänglichen und endlichen Dichte, und umgekehrt proportional der folgenden Function der absoluten Temperatur: $\frac{2a}{\tau^2} - \frac{b}{\tau}$, so dafs jene Wärmeabsorption bei einer gewissen Temperatur verschwände und in Wärmeentbindung überginge, welche dann bei zunehmender Temperatur allmälig unmerklich würde. Für atmosphärische Luft wäre das Gesetz weit verwickelter. — Den absoluten Nullpunkt der Wärme, welcher gewöhnlich zu 273° angenommen wird, findet Rankine aus Regnault's Versuchen mit Luft und Kohlensäure bei allmälig abnehmendem Druck mit abnehmender Dichte der Grenze 274°,6 sich nähern. Er hält diesen Werth bis auf einen kleinen Bruchtheil eines Grades genau.

Mechanische Wirkung erhitzter Luft.

(1) Jahresber. f. 1850, 49. — (2) Jahresber. f. 1852, 35 u. 36.

Mechanische Wirkung erhitzter Luft.

Joule und Thomson (1) zeigen an, dafs sie ihre oben erwähnten Versuche über die mit dem Ausflufs von Gasen verbundenen thermischen Wirkungen in gröfserem Mafsstabe und mit vollkommeneren Apparaten fortgesetzt haben. Wir verschieben weitere Mittheilungen bis zur ausführlicheren Publication der Resultate.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Während einerseits die Ideen Mayer's und die Versuche Joule's mehreren Mathematikern und Physikern Veranlassung gaben, die mechanische Theorie der Wärme einer neuen Bearbeitung zu unterziehen, und es auch gelungen ist, von dem Grundsatz der Ueberführbarkeit der Wärme in mechanische Arbeit, und umgekehrt von mechanischer Arbeit in Wärme, ausgehend, eine Anzahl vorher nur empirisch begründeter Gesetzmäfsigkeiten aus dem Gebiet der Wärmeerscheinungen theoretisch unter einander zu verbinden, — hat es andererseits an Bemühungen nicht gefehlt, die practische Anwendung der Wärme zur Hervorbringung mechanischer Arbeit unter günstigeren Bedingungen zu realisiren, als es in den Dampfmaschinen seither geschehen ist. Es gehören dahin die Versuche der Anwendung von überhitztem Dampf durch Boutigny (2) und durch Testud de Beauregard (3), ferner die vereinte Benutzung von Wasserdampf und der Dämpfe einer Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt, wie z. B. Aether oder Chloroform. Du Trembley (4) hat ein Dampfschiff mit einer Vorrichtung versehen, durch welche die Wärme des bereits expandirten Dampfes, die sonst unmittelbar in den Condensator übergehen würde, zur Verdampfung von Aether angewendet wird. Das Wasser verdichtet sich und geht mit der Wärme, die ihm dann noch bleibt, in den Kessel zurück; der Aetherdampf treibt einen Kolben, welcher mit dem nämlichen

(1) Phil. Mag. [4] VI, 230; Instit. 1853, 416; Arch. ph. nat. XXIV, 70. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 53; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 419. — (3) Vgl. S. 62 f. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 408 u. 409; Instit. 1853, 248; Dingl. pol. J. CXXXI, 407.

Balancier in Verbindung steht, an welchem auch der Kolben des Wasserdampfcylinders angreift, und nachdem er sich in einem von kaltem Wasser umflossenen Behälter verdichtet hat, geht er in das Reservoir zurück, aus welchem er sich als Dampf entwickelte. Nach dem Berichte du Trembley's brauchte die Maschine bei Anwendung von Wasserdampf allein 4,31 bis 4,51 Kilogr. Kohle, bei vereinter Anwendung von Wasser- und Aetherdampf aber nur 1,11 Kilogr. Kohle für Eine Pferdekraft, ein allerdings aufserordentliches Resultat. Die Maschine soll so vollkommen gearbeitet sein, dafs fast gar kein Verlust an Aether stattfinde, wodurch sowohl das Kostspielige, als das Gefährliche einer solchen Anwendung wegfällt.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Mehr aber, als durch die angeführten Vorschläge, ist die Aufmerksamkeit der Forscher und Techniker durch den Gedanken in Anspruch genommen worden, ein permanentes Gas, die atmosphärische Luft, als Vehikel zur Ueberführung der Wärme in mechanische Arbeit anzuwenden. Da hier die ganze Verdampfungswärme, überhaupt jede innere Arbeit wegfällt, so verspricht die Theorie, dafs jene Ueberführung ohne allen Verlust, demnach der nämliche mechanische Effect mit geringerem Aufwand an Brennmaterial, als bei irgend einer Art von Dampfmaschinen, stattfinde. Joule (1) hat bereits diese Consequenz gezogen und Vorschläge zur Verwirklichung gemacht; der im Jahre 1848 verstorbene Prehn (2) hatte verschiedene Pläne zur Anwendung erhitzter Luft als Betriebskraft ausgearbeitet, aber erst durch Eriksson sind stehende Maschinen und Schiffslocomotiven nach dem genannten Princip so ausgeführt worden, dafs sie mit einiger Aussicht auf Erfolg mit den Dampfmaschinen in die Schranken treten konnten.

In Nordamerika, Deutschland und Frankreich sind vorzugsweise theoretische Bearbeitungen des gedachten Pro-

(1) Jahresber. f. 1851, 39. — (2) Dingl. pol. J. CXXVI, 154.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

blems mit besonderer Rücksicht auf Eriksson's Maschine publicirt worden. Ein deutscher Bearbeiter, Redtenbacher (1), stellt das Princip der Wirkungsweise der Wärme in der calorischen Maschine etwa in der folgenden Art dar. Die Einrichtung des Apparates besteht aus folgenden wesentlichen Theilen : 1) aus einer Luftverdichtungspumpe, welche ähnlich wie im Cylindergebläse eingerichtet sein kann; 2) aus einem Röhrenofen, in welchem die verdichtete Luft stark erhitzt werden kann; 3) aus einem mit Kolben und Expansionssteuerung versehenen Cylinder, in welchem die comprimirte und erhitzte Luft durch Ausdehnung wirkt; 4) aus einem Mechanismus, welcher die Kolben der Verdichtungspumpe und des Expansionscylinders verbindet und ihre hin- und hergehende Bewegung in rotirende verwandelt. — Nehme man an, das Volumen des Verdichtungscylinders sei 1 Cubikmeter, das des Treibcylinders 2 Cubikmeter. Der Widerstand sei so beschaffen, dafs im Beharrungszustand der Bewegung der Maschine die Spannung der Luft in den Röhren 2 Atmosphären betragen müsse. Die Temperatur sei so hoch, dafs die Spannung der Luft durch Erhitzung sich verdoppelt, also nahe 300°; die Expansion erstrecke sich auf die Hälfte des Kolbengangs. Bei jedem Kolbenschub wird dann durch die Luftpumpe 1 Cubikmeter Luft auf 2 Atmosphären verdichtet, also ein halber Cubikmeter Luft von dieser Spannung in die Erhitzungsröhren getrieben, da auf 300° erhitzt, so dafs dieses Luftquantum wieder auf 1 Cubikmeter ausgedehnt, bis zum Augenblick der Absperrung die Hälfte des Treibcylinders bei unveränderter Spannung von 2 Atmosphären erfüllt. Die Kraft, welche bis dahin entwickelt worden ist (2 Kilogramm auf jeden Quadratcentimeter des Kolbens und diesen Druck fortbewegt um die Hälfte der Cylinderlänge) genügt, um den während des ganzen Kol-

(1) Die calorische Maschine, zweite vermehrte Auflage, Mannheim 1853, S. 1 u. 5; vgl. auch Dingl. pol. J. CXXVIII, 86.

benschubs entgegenwirkenden atmosphärischen Druck aufzuwiegen; die Kraft, welche während der Expansion entwickelt wird, bleibt also als Ueberschufs. Die Wirkung bei der Ausdehnung von 1 Cubikmeter Luft von 2 Atmosphären Spannung auf das doppelte Volum ist zweimal so grofs als die Kraft, welche zur Verdichtung von 1 Cubikmeter Luft von 1 auf 2 Atmosphären Spannung erfordert und folglich bei jedem Kolbenschub von der Luftverdichtungspumpe in Anspruch genommen wird. Bei jedem Schub bleibt daher eine verwendbare Kraft übrig, so grofs, als sie bei der Ausdehnung von einem halben Cubikmeter Luft oder Dampf von 2 auf 1 Atmosphäre Spannung entwickelt wird. Um einen halben Cubikmeter Luft von 2 Atmosphären Spannung auf 300° zu erwärmen, sind : ½ . 2 . 1,29 . 0,238 . 300 = 92 Wärmeeinheiten nöthig; um einen halben Cubikmeter Dampf von 2 Atmosphären Spannung aus Wasser von 0° zu erzeugen, bedarf es ½ . 1,117 . 650 = 363 Wärmeeinheiten, also viermal so viel Wärme, als für eine gleiche mechanische Leistung mittelst erhitzter Luft. Freilich ist bei dieser Vergleichung keine Rücksicht auf die den beiden Maschinengattungen anklebenden Unvollkommenheiten genommen, welche durch die aus ihnen folgenden Verluste möglicher Weise den ganzen öconomischen Vorzug der calorischen Maschine vor der Dampfmaschine aufwiegen oder selbst umkehren könnten. In der That sind es aber nicht diese Rücksichten, welche vorerst die practische Anwendung der calorischen Maschine zu hindern oder wenigstens zu beschränken scheinen, sondern vielmehr die Unmöglichkeit, hinlängliche Kraft bei einem nicht allzu colossalen Umfang der Maschinentheile zu entwickeln. Um dem, was Dampfmaschinen von hohem Druck in dieser Beziehung leisten, einigermafsen nahe zu kommen, müfsten die Erhitzung und die Luftverdichtung bis zu einem Grad gesteigert werden, bei welchem sich bis jetzt in der Praxis unübersteigliche Hindernisse darbieten. — Redtenbacher (1)

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

(1) Am S. 54 angef. Orte.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

gelangt in seiner gründlichen mathematisch-technischen Entwickelung des Gegenstandes im Wesentlichen zu folgenden Resultaten: 1) Das Verhältnifs zwischen dem Nutzeffect der Maschine und dem Brennstoffverbrauch ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Kolbenbewegungen, von der Länge des Kolbenschubs, von der Gröfse der Maschine, von der Luftart, mit welcher die Maschine betrieben würde, und, was besondere Beachtung verdient, von der Temperatur, bis zu welcher die Luft erhitzt wird. 2) Jenes Verhältnifs hängt aber, aufser von der Güte des Heizapparates, ab von dem Grade der Luftverdichtung, von dem Grade der Expansion. 3) Die vortheilhafteste Expansion ist diejenige, bei welcher die Luft am Ende derselben nur noch den Reibungswiderständen und dem vor dem Kolben wirkenden atmosphärischen Druck das Gleichgewicht hält. 4) Unter Voraussetzung dieses Endzustandes ist eine möglichst starke Verdichtung der Luft, welche eine starke Expansion erlaubt, vortheilhaft. 5) Wird die Luft auf 4 Atmosphären verdichtet, dann auf 300° erhitzt und läfst man sie dann auf das Dreifache ihres Volums sich ausdehnen, so beträgt der Brennstoffaufwand nur die Hälfte von dem, welchen die besten Dampfmaschinen bei gleicher Kraft zum Betriebe erfordern. Bei Verdichtung auf 5 Atmosphären, Erhitzung auf 400° und Expansion auf etwas mehr als das Dreifache, ist jenes Verhältnifs des Brennstoffaufwandes wie 1 : 3. 7) Die vortheilhafteste Anordnung des Heizapparates ist diejenige, bei welcher die zu erwärmende Luft in Röhren nach einer Richtung strömt, die jener, nach welcher sich die Verbrennungsgase bewegen, entgegengesetzt ist. 8) Die Heizfläche des Apparates fällt unter günstigen Umständen kleiner aus, als die eines Dampfkessels von gleicher Kraftleistung. 9) Die Gröfse der Maschine, welche nach dem Querschnitte des Treibcylinders und Pumpencylinders beurtheilt werden kann, ist der Kolbengeschwindigkeit, dem Grade der Lufterhitzung und dem Logarithmus des Luftverdichtungsgrades verkehrt proportional. Wenn die calo-

rische Maschine nicht gröfser ausfallen soll, als eine Watt'sche Dampfmaschine von gleicher Kraft, so mufs die Luft auf 4 Atmosphären verdichtet, auf 300° erhitzt werden, und die Kolbengeschwindigkeit mufs 1,3 Meter in der Secunde betragen. Die starke Lufterhitzung ist also nur nöthig, damit die Maschine nicht zu grofs ausfällt, denn der öconomische Nutzeffect ist direct davon nicht abhängig. 10) So lange die practischen Mittel nicht beschafft sind, um die vortheilhafte Verwendung des Brennstoffs in den calorischen Maschinen möglich zu machen, wird eine allgemeine Verdrängung der Dampfmaschinen durch dieselben vorerst nicht eintreten können. 11) Diese Mittel aber wären a) für den Luftheizungsapparat ein nicht zu kostspieliges Metall, welches den Einwirkungen der bis zu 1000° erhitzten Verbrennungsgase und der bis zu 300° und 400° erhitzten atmosphärischen Luft dauernd widerstände; b) für die Maschine entweder eine Einrichtung, bei welcher die mit der erhitzten atmosphärischen Luft in Berührung kommenden Theile ihre relative Lage gegen einander nicht änderten, oder eine Substanz, welche sich bei einer Temperatur von 300° bis 400° wie Oel bei mäfsiger Temperatur verhielte, also bei dieser Temperatur fett und leicht flüssig bliebe.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft

Da der Zweck dieser Berichte eine detaillirte Beschreibung der Eriksson'schen Maschine, welche ohnehin ohne beigegebene Figur kaum verständlich sein könnte, nicht gestattet, so beschränken wir uns darauf, anzuführen, wo solche Beschreibungen zu finden sind. — Von Lissignol (1) ist eine ausführliche Beschreibung und gute Abbildung einer Maschine gegeben worden, welche Eriksson zuerst erbaute und sogleich zur Sicherung eines Patents nach Frankreich sandte. Lissignol schickt der Beschreibung allgemeine Betrachtungen (2) über die verschiedenen Arten, die Wärme als bewegende Kraft anzuwenden, voraus, und

(1) Arch. ph. nat. XXIV, 230 bis 238. — (2) Arch. ph. nat. XXIV, 209.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

läfst eine Theorie (1) der calorischen Maschine nebst verschiedenen aus dieser Theorie fliefsenden Schlufsfolgerungen nachfolgen. — Kurze Beschreibungen der Eriksson'schen Schiffsmaschine finden sich in den Archives des sciences physiques et naturelles (2) und in Silliman's American Journal (3); ausführlichere Beschreibungen mit beigegebenen Figuren in Redtenbacher's (4) Werk über die calorische Maschine, von W. Norton (5) mitgetheilt in Silliman's Journal, im Institut (6), ferner von Poppe (7) und von Boileau (8). Redtenbacher giebt zugleich die Zahlenwerthe der Dimensionen und Leistungen der Maschine, sowie eine kritische Beurtheilung derselben vom Standpunkte seiner vorangeschickten Theorie (9); und läfst endlich eine vergleichende Theorie der verschiedenen mit den Schiffsmaschinen verbundenen Treibapparate — der Ruderräder, der Schraube und Turbine — folgen (10). Der genannte Mathematiker erwartet, wenn es gelingen sollte, die calorische Maschine in der That unter solchen Verhältnissen darzustellen, dafs sie bei gleicher Kraftleistung mit einer Schiffsdampfmaschine nur $1/3$ der Brennstoffmenge bedarf, namentlich eine bedeutende Steigerung des Seeverkehrs. Der Kohlenverbrauch eines Schiffes wächst im quadratischen Verhältnifs seiner linearen Dimensionen, der Tonnengehalt im cubischen, so dafs die Länge eines Schiffes demnach der gröfsten Strecke, für welche es hinreichenden Kohlenvorrath einnehmen soll, direct proportional sein mufs. Kleine Dampfschiffe z. B. von 200 Pferdekraft können, wenn 5 Meter Geschwindigkeit in der Sekunde gefordert wird, die Küste von Amerika nicht mehr erreichen. Bei Anwendung vollkommener calorischer Maschinen würden weit kleinere

(1) Arch. ph. nat. XXIV, 238 bis 249. — (2) Arch. ph. nat. XXII, 149. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 284. — (4) Die calorische Maschine, 96 bis 99. — (5) Sill. Am. J. [2] XV, 393; Dingl. pol. J. CXXIX, 186. — (6) Instit. 1853, 86. — (7) Dingl. pol. J. CXXVII, 401. — (8) Ann. min. [5] II, 453. 464. — (9) Die calorische Maschine, 100 bis 107. — (10) Die calorische Maschine, 107 bis 131.

Schiffe ausreichend sein. — Norton hat seiner Beschreibung eine Theorie der calorischen Maschine, sowie detaillirte Angaben über den Betrieb, nämlich die Leistung und den Kohlenverbrauch von Eriksson's Maschine, folgen lassen. Er giebt dann eine ausführliche, auf practische Resultate gegründete Vergleichung der calorischen mit Schiffsdampfmaschinen von verschiedener Einrichtung und Kraft bezüglich des Kohlenverbrauchs, des Gewichtes und Volums der Maschine selbst, bezüglich der Reibung und Widerstände, sowie der Anwendbarkeit für grofse Geschwindigkeiten. Die Resultate dieser interessanten Arbeit sind im Wesentlichen folgende: 1) Eriksson's Maschine leistet, im Vergleich mit den best-eingerichteten Schiffsdampfmaschinen, gleichen Effect mit der Ersparung von $^1/_6$ bis $^1/_3$ des Brennstoffs. Wäre es möglich, die höchste theoretische Leistung der calorischen Maschine zu realisiren, so würde die Ersparung 70 pC. betragen. 2) Dermalen ist das Gewicht der calorischen Maschine ungefähr dreimal so grofs, als das einer gleichkräftigen Schiffsdampfmaschine. Bei der günstigsten Anordnung würde immer noch ein Mehrgewicht von 30 pC. bleiben. Ebenso ist bezüglich des Raumes, welchen die Maschine einnimmt, der Vorzug entschieden auf Seite der Dampfmaschine. — Diese Umstände müssen vorerst die weitere Verbreitung der calorischen Maschine hindern. Die volle theoretische Leistung würde nur gleichzeitig mit der Erzeugung hoher Geschwindigkeiten zu erreichen sein. Zunächst werden die Maschinen nur als stehende Landmaschinen oder zu solchem Seetransport dienen können, bei welchem es auf rasche Beförderung nicht ankommt.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Der Gedanke, erhitzte Luft zum Betrieb von Maschinen anzuwenden, ist anerkannt weder neu noch Eriksson eigenthümlich; daher denn die Physiker und Techniker, welche schon seit einer Reihe von Jahren mit der Verwirklichung jener Idee beschäftigt waren, und unter welchen wir Fran-

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

chot (1), Lemoine (2), Liais (3) und Andraud (4) nennen, nicht nöthig gehabt hätten, Prioritätsreclamationen zu erheben. Es bleibt immer Eriksson's unbestreitbares Verdienst, zuerst eine heifse Luft-Maschine so ausgeführt zu haben, dafs sie, gleichgültig ob mit gröfserem oder geringerem öconomischem Vortheil, wirklich practische Dienste in der Schifffahrt leisten konnte.

Wir haben eines Theils der calorischen Maschine noch nicht erwähnt, dessen Erfindung Eriksson ausschliefslich angehört und welcher, wiewohl mit Unrecht, von vielen Seiten als die Hauptursache der Brennstofföconomie angesehen wurde, welche jene Maschine gewährt. Es ist diefs der sogenannte *Regenerator*, eine Anzahl siebförmiger Netze von Metalldraht, welche die heifse Luft, nachdem sie im Expansionscylinder gedient hat, durchströmt und dabei den gröfsten Theil ihrer Wärme an das Metall abgiebt. Beim Aufgang des Kolbens wird die in der Verdichtungspumpe zusammengeprefste Luft durch atmosphärische Luft durch die nunmehr erhitzten Metallnetze getrieben und nimmt dabei die Wärme auf, welche die heifse Luft vorher abgegeben hatte. Wäre es möglich, die Abkühlung auf diesem Wege bis zur Temperatur der Atmosphäre, die Erhitzung bis auf die Temperatur der Luft im Reservoir oder im Expansionscylinder zu treiben, und böten die Metallnetze der durchströmenden Luft keine Widerstände dar, so würde während des Betriebs der Maschine nur die Wärme von Aufsen zu ersetzen sein, welche sich während der Kolbenbewegung und insbesondere während der Expansion der Luft in mechanische Arbeit umsetzt. Jene Verhältnisse lassen sich aber nicht realisiren, und der Regenerator ist weit davon entfernt, jenen aufserordentlichen Nutzen zu gewähren. —

(1) Compt. rend. XXXVI, 223; Instit. 1853, 42; Sill. Am. J. [2] XV, 418. — (2) Compt. rend. XXXVI, 263; Instit. 1853, 49 u. 88; Sill. Am. J. [2] XV, 418. — (3) Compt. rend. XXXVI, 260; Instit. 1853, 50. — (4) Instit. 1853, 75; Sill. Am. J. [2] XV, 422.

Redtenbacher (1) hat eine Theorie dieses Apparates zu geben versucht und ist zu folgendem Resultat gelangt : Wenn L das Gewicht der Luft ist, welche bei jedem Kolbenschub in den Regenerator geht, l die specifische Wärme der Luft, N das Gewicht aller Netze des Regenerators, n die specifische Wärme des Metalls, aus welchem die Netze bestehen, so ist das Verhältnifs zwischen dem Brennstoffaufwand, welchen eine Einrichtung mit Regenerator erfordert und jenem einer Einrichtung ohne Regenerator : $\frac{Nn + Ll}{2 Nn + Ll}$. Dieser Ausdruck wird am Kleinsten, also der Nutzen des Regenerators am Gröfsten, wenn der Bruch $\frac{Ll}{Nn}$ möglichst klein wird. Würde dieser Bruch verschwindend klein, was ein aufserordentlich schweres Netzwerk erforderte, so würde obiges Verhältnifs gleich $^1/_2$, d. h. es wäre mit dem Regenerator halb so viel Brennmaterial nöthig, als ohne denselben. Da man dieses Verhältnifs indessen in der Praxis bei Weitem nicht erreichen kann, da man, wenn man keinen Regenerator anwendet, einen grofsen Theil der Wärme der ausströmenden Luft dadurch nutzbar machen kann, dafs man sie anstatt kalter atmosphärischer Luft in den Heerd des Heizapparates leitet, da ferner durch den Wegfall des Regenerators die Maschine sich nicht nur vereinfacht, sondern auch der Widerstand vor dem Kolben des Treibcylinders sich bedeutend mindert, so glaubt Redtenbacher sich nicht zu Gunsten jenes in der Idee so sinnreichen Apparates aussprechen zu können. — Galy-Cazalat (2), welcher ganz die nämlichen Formeln für die Wirksamkeit des Regenerators mittheilt, wie Redtenbacher, hat sich noch ungünstiger über den Nutzen dieses Apparates ausgesprochen. Da sich die Luft beim Ausströmen durch den Regenerator ausdehne, kühle sie sich zumeist hierdurch ab, und theile der Metallmasse nur einen äufserst

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

(1) Die calorische Maschine, S. 91 bis 96. — (2) Compt. rend. XXXVI, 298; Instit. 1853, 58 u. 62.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

geringen Theil ihrer Wärme mit, deren Gewinnung durch den Widerstand, welchen die Metallnetze der ausströmenden Luft böten, vollständig aufgewogen werde. Franchot (1) und Lemoine (2) haben sich veranlafst gesehen, diesen Schlüssen Galy-Cazalat's Widerspruch entgegenzusetzen. Von Combes (3) ist der französischen Regierung über die Leistungen der Eriksson'schen Maschine Bericht erstattet worden.

Tresca (4) behauptet, die Formel Poisson's, welche die Temperatur x eines Gases giebt, welches ohne Aufnahme und Abgabe von Wärme von einem Drucke P und einer Temperatur t zu einem geringeren Drucke p übergeht, sei auf grofse Temperaturänderungen nicht anwendbar. Einen genaueren Werth für x gebe die folgende Formel :

$$x = \frac{t}{k} + \frac{apt + p - P}{ap} \left(\frac{k-1}{k}\right)$$

worin k das Verhältnifs der spec. Wärme des Gases bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, und a den Ausdehnungscoëfficienten des Gases durch die Wärme bedeutet. Bezüglich der calorischen Maschine bemerkt Tresca, dafs dieselbe nur bei starker anfänglicher Verdichtung der Luft einen Vorzug vor den Dampfmaschinen mit starker Expansion behaupten könne, und dafs das grofse Volum der Luft, welches viel Arbeit zur Speisung der Maschine nöthig mache, einerseits, der Umstand, dafs man die Luft nur bis zur atmosphärischen Spannung, den Wasserdampf aber bis zu einem kleinen Bruchtheil dieser Spannung benutzen könne, andererseits, jenen Vorzug wesentlich beschränke.

De Vaux (5) hat, ausgehend von der Untersuchung der schon oben, S. 52, erwähnten Maschine von Testud de

(1) Compt. rend. XXXI, 393; Instit. 1853, 75. — (2) Compt. rend. XXXVI, 394; Instit. 1853, 75. — (3) Ann. min. (1853) [5] III, 775; Dingl. pol. J. CXXX, 81. — (4) Compt. rend. XXXVI, 610; Instit. 1853, 113. — (5) Instit. 1853, 115.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Beauregard (1) mit überhitztem Wasserdampf, die Leistungen der heifsen Luftmaschine mit derjenigen von Dampfmaschinen auf rein theoretischem Wege verglichen. Er findet das Maximum des Effectes eines Gases, dessen Ausdehnungscoëfficient gleich a ist und welches in der Maschine von 0^{0} auf t^{0} erhitzt wird, gleich at — log. nat. (1 + at); die aufgewendete Wärmemenge ist = s. c. t, wo s das spec. Gewicht, c die spec. Wärme des Gases ist. Für atmosphärische Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt ist a = 0,00377; s = 1,3; c = 0,29, also die durch Eine Wärmeeinheit entwickelte Kraft gleich 0,01 — log. nat. (1 + 0,00377 t) — log. nat. 0,377 t; und hiernach berechnet sich folgende Tafel :

Temperatur	Nützliche Arbeit für 1 Wärmeeinheit	Temperatur	Nützliche Arbeit für 1 Wärmeeinheit
50°	8 Kilogrammmeter	400°	39 Kilogrammmeter
100°	16 „	500°	44 „
200°	25,5 „	600°	48 „
300°	300 „	1000°	59 „

Unterhalb 200° erscheint, wie de Vaux bemerkt, die Wirkung der Luft weniger vortheilhaft, als die des Dampfes; bei höheren Temperaturen aber kehrt sich das Verhältnifs um. Weder bei der heifsen Luft noch beim Dampf wurde in den angeführten Betrachtungen die Expansion mit in Rechnung genommen.

Barnard (2) hat ebenfalls die Theorie der calorischen Maschine einer mathematischen Behandlung unterworfen und Ausdrücke für den Wärmeaufwand und den Nutzeffect entwickelt. Man findet in seiner Arbeit eine Tafel (3), welche das Verhältnifs des Nutzeffectes der calorischen Maschine zur Dampfmaschine unter den drei Annahmen giebt, dafs in letzterer keine Expansion, oder eine gleiche Expansion wie in der Luftmaschine, oder endlich eine Expansion auf das dreifache Volum stattfinde. Dabei sind für das

(1) Annales des travaux publics X, 441; Sill. Am. J. [2] XV, 419 u. 420. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 218. 232. 351; vgl. auch S. 298. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 355.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Verhältnifs der Kolbenquerschnitte im Verdichtungs- und im Expansionscylinder sowohl, als für die Gröfse der Expansion in der calorischen Maschine Werthe zwischen 1 und 0,6 angenommen. Da Barnard der Ansicht ist, dafs mit 300° die Grenze der in der calorischen Maschine practisch anwendbaren Temperaturen erreicht sei, so erwartet er eine Erhöhung der Maschinenkraft nur von einer Vergröfserung der Verdichtungspumpe, so dafs mehr Luft bei jedem Kolbenschub zur Wirksamkeit kommt, oder von einem gröfseren Expansionsverhältnifs. Um aber dem allzuungleichen Druck in verschiedenen Theilen des Schubs im ersten Falle, oder dem Herabsinken der Kraft unter die erlaubte Grenze im zweiten Falle zu begegnen und bei Anwendung einer Doppelmaschine einen höheren Druck möglich zu machen, schlägt Barnard (1) die Anwendung von drei anstatt der von Eriksson angewendeten zwei Cylinder und Kolben vor. Die drei Kolben sind mit der nämlichen Kolbenstange verbunden, und zwei Cylinder dienen zur Luftverdichtung in der Art, dafs ein Theil dieser Arbeit im Aufgang, ein zweiter Theil im Niedergang der Kolbenstange verrichtet wird.

Reech (2) hat die Mängel und Vorzüge der calorischen Maschine gegenüber den Dampfmaschinen einer kritischen Beleuchtung unterworfen und die Bedingungen hervorgehoben, durch deren Erfüllung die erstere Maschine eine gröfsere Vollkommenheit erlangen würde. Insbesondere glaubt Reech, dafs jene Bedingungen am Meisten durch Anwendung einer Turbine als Bewegungsapparat realisirt werden könnten. Er gelangt in diesen Betrachtungen zu dem Resultat, dafs eine Maschine, welche die Wärme in vortheilhaftester Weise benutzen sollte, aus den folgenden Theilen bestehen müsse : 1) einer Turbine, welche durch die heifsen Gase bei möglichst hoher Temperatur und mög-

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 236. — (2) Compt. rend. XXXVI, 526; Instit. 1853, 98; Dingl. pol. J. CXXVIII, 89.

lichst niedrigem Druck bewegt wird; 2) einem Erwärmungsbehälter mit einer sehr grofsen Zahl verticaler Röhren mit sehr dünnen Wänden, in welchen die ausgedehnte Luft zum Zwecke der Abkühlung von Oben nach Unten durchströmt, während in dem Raume zwischen den Röhren die comprimirte kalte Luft zum Zwecke der Erwärmung von Unten nach Oben strömt; 3) einem geschlossenen Ofen, mit einer überschüssigen Menge von Brennmaterial in verticaler Schichtung gefüllt, und von einer geringen Menge aus dem Erwärmungsbehälter kommenden Luft durchströmt, welche die am unteren Ende der Säule eingeleitete Verbrennung unterhält; die übrige Luft des Erwärmungsbehälters mischt sich in einem Feuerraum mit den glühenden Verbrennungsgasen und nimmt da die zum Betrieb der Turbine geeignete gleichmäfsige Temperatur an; 4) einem Gebläse, welches kalte, wenig comprimirte Luft in den Erwärmungsbehälter treibt. Die Luft, welche aus diesem Behälter austritt, spaltet sich in der Nähe des Ofens in zwei Ströme, deren gegenseitiges Verhältnifs mittelst einer Klappe regulirt werden kann. Der eine Strom geht durch das Brennmaterial in die Feuerkammer, der andere geht unmittelbar dahin, und man kann daher mittelst der gedachten Klappe die Endtemperatur, welche sich in der Feuerkammer herstellen soll, nach Belieben reguliren.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

Nach Mittheilungen von Combes und Poncelet (1) hat sich auch Burdin schon längere Zeit mit der Anwendung der Turbine in den heifse Luft-Maschinen beschäftigt. Diese Anwendung würde den ganzen Umfang der Dampfmaschinen und der Maschinen mit heifser Luft fast ausschliefslich auf den Erhitzungsbehälter reduciren. Die Hauptschwierigkeit besteht aber darin, dafs die elastischen Flüssigkeiten unter dem Einflufs nicht grofser Druckkräfte schon sehr bedeutende Geschwindigkeiten annehmen und daher die Turbinen, wenn sie die vorhandene Kraft mög-

(1) Compt. rend. XXXVI, 532.

Neue Anwendungen der Wärme als Betriebskraft.

lichst nutzbar machen sollen, in eine allzuheftige Umdrehungsgeschwindigkeit versetzt werden müssen. Tournaire (1) hat seine Ansichten darüber entwickelt, wie dieser Uebelstand durch Anwendung mehrerer Reihen von Turbinen, jede Reihe zu einer nämlichen Axe gehörig, beseitigt werden könne, indem die Luft, von einer Turbine zur andern übergehend, nur allmälig ihre ganze Geschwindigkeit abgebe. Sämmtliche Axen übertragen ihre Bewegung auf ein nämliches Rad. Bezüglich der näheren Beschreibung der Mechanik, welche nach Tournaire, um mit Nutzen dienen zu können, mit höchster Präcision ausgearbeitet sein mufs, verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie.

Waterstone (2) hat allgemeine Betrachtungen über die Consequenzen angestellt, welche sich aus der mechanischen Auffassungsweise der Wärmeerscheinungen ziehen lassen. Er ist der Meinung, dafs aus dem Zusammenwirken der Schwerkraft mit der molecularen Centrifugalkraft, welche die Wärme erzeugt, ein ungleiches Leitungsvermögen der Körper nach Oben, nach Unten und in horizontalem Sinne hervorgehen müsse. — Er sucht ferner zu zeigen, dafs die Wärme der Sonne, die centrale Wärme der Erde allein aus der centripetalen Bewegung der Materie beim ursprünglichen Verdichten jener Körper aus dem kosmischen Nebel erklärt werden könne; er berechnet, welche Wärmemenge durch eine bestimmte jährliche Contraction des Sonnenkörpers für die Strahlung nach Aufsen gewonnen werde, ferner welche Wärmemenge durch die jährlich auf die Oberfläche jener Himmelskörper herabfallenden Aerolithen (Mayer (3) hat schon ähnliche Rechnungen aufgestellt, um daraus den Ersatz der jährlich in den Raum gestrahlten Sonnenwärme zu erklären) entbunden werde. — Schliefslich beschreibt Waterstone seine

(1) Compt. rend. XXXVI, 588. — (2) Instit. 1853, 370. — (3) Jahresber. f. 1851, 25.

Bemühungen, zu einer experimentellen Bestimmung der Temperatur der Sonne zu gelangen, welche indessen bis jetzt noch nicht zu einem definitiven Resultate geführt haben.

Abkühlung bei Ausdehnung der Gase.

Rankine (1) berichtet über einen Apparat von Smyth, welcher von der bei der Ausdehnung der Luft eintretenden Temperaturerniedrigung practische Anwendung auf die Abkühlung der Zimmerluft in heifsen Klimaten macht. Die Luft wird durch eine Pumpe in ein Reservoir zusammengeprefst, kühlt sich dann auf die Temperatur der Atmosphäre ab, indem sie in verdichtetem Zustand ein von Wasser umgebenes Röhrensystem durchströmt, und tritt hierauf in einen andern Recipienten, in welchem sie sich bis zu dem atmosphärischen Drucke wieder ausdehnt und sich dabei abkühlt. Rankine berechnet, dafs man mit einer Dampfmaschine von 1 Pferdekraft, welche dient, die Glocke des Recipienten zu heben und zu senken, jede Stunde 66000 Cubikfufs Luft von 32° auf 15° abkühlen könne.

Potter (2) hat eine Untersuchung über die bei Gasverdichtung frei werdende Wärme angestellt. Den Ausdruck der Beziehung zwischen Spannung und Dichte, das Boyle- und Mariotte'sche Gesetz, nennt er das erste, den Ausdruck der Beziehung zwischen Volum und Temperatur bei constanter Spannung, das Dalton- und Gay-Lussac'sche Gesetz, das zweite, den Ausdruck der Beziehung zwischen Spannung und Temperatur bei constanter Dichte, das Amontons'sche Gesetz, das dritte Gesetz der Gase. Der Zweck seiner Untersuchung ist, als den Ausdruck der Beziehung zwischen Volum und Temperatur, wenn die Wärmemenge constant ist, — das *vierte* Gesetz der Gase zu finden. In einem kugelförmigen Siedegefäfs wurde Luft auf mehr als drei Atmosphären Spannung

(1) Instit. 1853, 419; Dingl. pol. J. CXXX, 412. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 161.

Abkühlung bei Ausdehnung der Gase.

gebracht, welche mittelst eines aufgesetzten Manometers gemessen werden konnte. Es war ferner an dem Gefäfse eine kleine Kammer angeschraubt, welche durch einen Hahn abgeschlossen oder mit dem Siedebehälter in Verbindung gesetzt werden konnte, das Gefäfs eines empfindlichen Thermometers enthielt, und übrigens nach Aufsen mit der Atmosphäre in Verbindung stand, so dafs beim Oeffnen des Hahns die im Siedebehälter verdichtete Luft, die Thermometerröhre umspülend, entweichen konnte. Um jeden Wärmeaustausch mit den Wänden der Kammer zu vermeiden, war diese innen mit einer sechsfachen Lage Tuch und innerhalb dieser noch mit einer Lage Goldpapier ausgekleidet. Die Versuche erstrecken sich auf Verdichtungen der Luft von nur 2 Zoll Quecksilberdruck bis zu drei Atmosphären Spannung. Je gröfser die Verdichtung war, eine desto stärkere Temperaturerniedrigung zeigte das Thermometer der Ausflufskammer gegen ein im Siedegefäfs selbst angebrachtes Thermometer an. Potter zieht aus den beobachteten Temperaturdifferenzen den Schlufs, dafs sich dieselben wie die dritten Potenzen der Verdichtungsverhältnisse verhalten. Er konnte seine Versuche annähernd durch die Formel $d = 0^{\circ},2077 \cdot \delta^{3}$ ausdrücken. Es ist diefs das von ihm so genannte vierte Gesetz der Gase. — In einer Entwickelung, in welcher wir ihm nicht folgen wollen, berechnet Potter, dafs das Verhältnifs zwischen der spec. Wärme c der Luft bei constantem Druck und der spec. Wärme c′ der Luft bei constantem Volum ausgedrückt sei durch : $\frac{c}{c'} = 1 + \frac{\delta^{3}}{2359(1 + \alpha t)}$, worin t die herrschende Temperatur, α den bekannten Ausdehnungscoëfficienten der Luft und δ das Verhältnifs der Volume der Luft bei diesen zwei Messungsarten der spec. Wärme bezeichnen.

Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme.

Clausius (1) hat als Fortsetzung seiner mechanischen Theorie des electrischen Stromes (2) eine Anwendung der

(1) Pogg. Ann. XC, 513; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 700; Instit. 1854, 145. — (2) Jahresber. f. 1852, 39.

mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen gegeben. Man kann wohl der Arbeit dieses durch die Klarheit und Sicherheit seiner mathematischen Betrachtungen ausgezeichneten Forschers den Vorzug vor der zu gleichem Zwecke unternommenen Bearbeitung Thomson's (1) um so mehr einräumen, als Ersterer nur aus einfachen Voraussetzungen, ohne Zuhülfenahme empirischer Formeln, die Theorie abzuleiten gewufst hat. Clausius geht von der Ansicht von Helmholtz (2) aus — wonach die electrische Differenz an der Berührungsstelle zweier heterogenen Körper bedingt ist durch die ungleiche Anziehungskraft der Massetheilchen gegen die electrische Flüssigkeit, welche Anziehung nur in unmefsbar kleinen Entfernungen wirke, während die Wirkung der Electricität auf sich selber sich auch auf gröfsere Entfernungen erstrecke —, und zeigt, dafs diese Hypothese, auch wenn man eine Aenderung jener Anziehungskräfte mit der Temperatur annehme, nicht hinreiche, die Fortdauer einer thermoelectrischen Strömung überhaupt und deren von Peltier entdeckte, Kälte und Wärme erregende Wirkung an Löthstellen zu erklären. Er hält vielmehr noch die folgende weitere Annahme für nothwendig, dafs die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der electrischen Differenz an der Berührungsstelle wirksam ist, indem die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Electricität von dem einen Stoff zum anderen zu treiben strebt und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten electrischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.

Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme.

Es ist wichtig, dafs man durch diese Hypothese nicht genöthigt wird, anzunehmen, eine Temperaturdifferenz zwischen benachbarten Schichten *desselben* Stoffes habe auch eine electrische Differenz zur Folge, dafs sich vielmehr nur

(1) Jahresber. f. 1852, 47. — (2) Ueber Erhaltung der Kraft, S. 47.

Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme. aus der electrischen Differenz an der Berührungsstelle verschiedene Werthe der Potentialfunction in verschiedenen Theilen der einzelnen Stoffe ergeben, während sich innerhalb jedes einzelnen Stoffes der electrische Zustand so auszugleichen sucht, dafs die Potentialfunction in allen seinen Theilen denselben Werth hat. Diese Bedingungen sind nicht durch einen Gleichgewichtszustand, sondern nur durch einen continuirlichen Strom zu erfüllen.

Zur Erklärung der Peltier'schen Beobachtung von Wärme- und Kälteerregung durch den electrischen Strom an irgend einer Uebergangsschicht bedarf es der Nachweisung einer in dieser Schicht von irgend einer Kraft gethanen positiven oder negativen Arbeit, oder, wie Clausius sich fortan lieber ausdrücken will, einer von der Kraft entweder gethanen oder erlittenen Arbeit. Die Hypothese von Helmholtz, welche nach eingetretenem Gleichgewichtszustand noch ein kleines Uebergewicht der electrischen Kraft zur Betreibung des thermoelectrischen Stromes annehmen müsse, gebe keine Rechenschaft von jener zwiefachen Wirkungsart. Wenn aber die Kraft der Wärme den Strom einleitet, so wird die vorher von ihr im Gleichgewichtszustande erhaltene electrische Kraft etwas vergröfsert oder verkleinert und dadurch der Uebergang der Electricität in dem einen oder anderen Sinne veranlafst. Zugleich verrichtet oder erleidet die electrische Kraft eine gewisse Arbeit, welche, da keine zweite Kraft wirkt, eine äquivalente Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft, also unter den gegebenen Umständen Wärme- oder Kälteerregung zur Folge haben mufs. Clausius glaubt den ganzen Vorgang am Besten mit der Vergröfserung oder Verkleinerung des Volums vergleichen zu können, welche eine in ausdehnsamer Hülle eingeschlossene Gasmasse erleidet, wenn die äufsere zusammenhaltende Kraft etwas vermindert oder vermehrt wird. Hierbei wird in dem Gas auch eine äquivalente Menge Wärme vernichtet oder erzeugt.

Die Wärme- oder Kälteerregung durch den Strom, welcher eine Folge der durch die Kraft der Wärme an einer andern Berührungsstelle erzeugten electrischen Differenz ist, sollte als Mafs dieser letzteren anzusehen sein; allein während Wismuth und Antimon jene thermoelectrischen Wirkungen am Stärksten zeigen, geben die electroscopischen Versuche bei andern Metallen, z. B. bei Kupfer und Zink, weit gröfsere electrische Differenzen. Clausius will nicht entscheiden, ob diese Erscheinung darauf beruhe, dafs aufser der durch die Wärme verursachten electrischen Differenz noch eine andere unter Umständen gröfsere, durch die nach Helmholtz' Ansicht bestehende Molecularanziehung hervorgebracht werde, oder ob sie auf der Mitwirkung einer dünnen Schichte eines Leiters der zweiten Art beruhe. Er will sich ausschliefslich mit der durch die Wärme erzeugten electrischen Differenz beschäftigen, welche die thermoelectrischen Ströme verursacht. Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme

Auch in der Uebergangsschichte wird die beim Durchgange einer gegebenen Electricitätsmenge gethane Arbeit durch die Zunahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der freien Electricität aufeinander ausgedrückt; so dafs, wenn J die in der Zeiteinheit übergehende Electricitätsmenge, E die Differenz der Potentialfunction zu beiden Seiten der Uebergangsschichte bedeuten, die Arbeit $W = E . J$ und die Wärmewirkung $H = A . E . J$ ist (1), wobei A das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet. Wenn zwei Metalle zu einer Kette verbunden sind, und die an beiden Löthstellen in einerlei Sinn berechneten electrischen Differenzen mit E und E', der Leitungswiderstand der ganzen Kette mit L bezeichnet wird, so wird nach dem Ohm'schen Gesetz die Intensität J des Stromes durch $J = -\frac{E + E'}{L}$, dargestellt. Bei gleicher Temperatur der Löthstellen haben

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 41 u. 42.

Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme.

E und E′ gleichen Werth, aber entgegengesetzte Zeichen und ergänzen sich folglich zu Null. Es ergeben sich ferner folgende Arbeitsgröfsen des Stromes:

in der ersten Uebergangsschicht $-E \cdot \frac{E+E'}{L}$

in der zweiten Uebergangsschicht $-E' \frac{E+E'}{L}$

in den beiden homogenen Leitern $\frac{(E+E')^2}{L}$,

welche, mit dem Wärmeäquivalent A der Arbeitseinheit multiplicirt, die in den entsprechenden Räumen erzeugten Wärmemengen darstellen.

Der Ausdruck für die Stromintensität giebt durch sein Minuszeichen zu erkennen, dafs der Strom immer diejenige Richtung annimmt, in welcher die Summe der beiden electrischen Differenzen negativ, und welche also den in den Uebergangsschichten wirksamen electrischen Kräften entgegengesetzt ist. Bei dieser scheinbar unnatürlichen Bewegung der Electricität, welche durch die Wärme bewirkt wird, *erleiden* die electrischen Kräfte eine Arbeit, denn die Summe der beiden ersten der obigen Arbeitsgröfsen ist nothwendig negativ. Der dritte Ausdruck ist dagegen nothwendig positiv, was ebenso in der Natur der Sache liegt, da in den homogenen Leitern die Electricität nur den Leitungswiderstand zu überwinden hat. Die Summe aller drei Ausdrücke ist Null, wie es sein mufs, wenn nach der Annahme die ganze Wirksamkeit auf die Kette selbst beschränkt bleibt und nur in einer mit der geänderten Anordnung der Electricität nothwendig verbundenen Ueberwindung von Widerständen besteht. Der Fall ist zu vergleichen einer Maschine, deren ganze Betriebskraft sich durch Ueberwindung von Reibungshindernissen innerhalb der Maschine selbst verzehrt.

Nachdem Clausius gezeigt hat, dafs der Carnot'sche Grundsatz — wonach in allen Fällen, wo irgend eine Kraft durch die Wärme eine Arbeit erleidet und der Vorgang so geleitet ist, dafs der Körper, welcher die Wirkung

vermittelt, sich am Schlusse der Operation wieder in demselben Zustande befindet, wie zu Anfang, aufser der Veränderung der Quantität der überhaupt vorhandenen Wärme, auch *ein Uebergang von Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper stattfindet* — auch bei dem Vorgang in der thermoelectrischen Kette sich bewährt : macht er von der Gleichung (1), welche dieses Gesetz ausdrückt, nämlich Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme.

$$\frac{\text{erlittene Arbeit}}{\text{übergegangene Wärme}} = \frac{dt}{C}$$

Gebrauch, um zu bestimmen, welche Function der Temperatur die an den Berührungsstellen entstehende electrische Differenz sei. C ist die sogenannte Carnot'sche Function und, soweit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz gelten, ist $C = A(a + t)$, wo t die vom Gefrierpunkt nach Centigraden gezählte Temperatur und a nahe = 273° ist. Die erlittene Arbeit $\frac{(E + E')^2}{L}$ erhält, da $E' = -(E + \frac{dE}{dt} dt)$, den Ausdruck : $\frac{1}{L}\left(\frac{dE}{dt}\right)^2 \cdot dt^2$, die übergegangene Wärme den Ausdruck : $\frac{A}{L} E \frac{dE}{dt} dt$, und somit erhält man aus der Carnot'schen Gleichung : $\frac{dE}{E} = \frac{dt}{a + t}$, also durch Integration : $E = \varepsilon(a + t)$, worin ε eine von der Natur der beiden sich berührenden Stoffe abhängige Constante ist. Danach ändern sich alle bei verschiedenen Combinationen vorkommenden electrischen Differenzen nach der nämlichen Temperaturfunction, und zwar der von — 273° an gezählten Temperatur proportional. Clausius leitet aus der zuletzt gefundenen Gleichung noch folgende einzelne Schlüsse ab, welche ihm zur Vergleichung mit der Erfahrung geeignet erscheinen : 1) Die electrischen Differenzen nehmen bei wachsender Temperatur nicht ab, sondern zu. 2) Die Aenderungen jeder electri-

(1) Jahresber. f. 1850, 44.

Mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme.

schen Differenz sind den entsprechenden Temperaturänderungen proportional. 3) Diejenigen electrischen Differenzen, deren Zunahme mit der Temperatur am Gröfsten ist, müssen auch ihren ganzen Werthen nach die gröfsten sein, weil $E_1 : E_2 = \varepsilon_1 (a + t) : \varepsilon_2 (a + t) = \frac{dE_1}{dt} : \frac{dE_2}{dt}$.

Bei gewissen Combinationen treten in hohen Temperaturen abnorme Erscheinungen auf. So tritt z. B. bei einer aus Kupfer und Eisen gebildeten Thermokette bei allmälig fortschreitender Erwärmung der einen Berührungsstelle, anstatt beständiger Zunahme des Stroms, von einer gewissen Temperatur an eine Abnahme und bei der Glühhitze sogar eine Umkehrung des Stromes ein. Thomson (1) hat hieraus geschlossen, dafs ein electrischer Strom verschiedene thermische Wirkungen hervorbringt, je nachdem er von warm zu kalt oder von kalt zu warm in *demselben* Metalle geht. Im Sinne der Clausius'schen Theorie folgt daraus, dafs die Potentialfunction dann in demselben Metall nicht überall gleich ist, sondern dafs auch zwischen den verschiedenen Theilen desselben Metalls electrische Differenzen bestehen. Diese Annahme ist zwar, wie wir gesehen haben, der letzteren Theorie fremd und Clausius ist auch nicht der Meinung, zuzugeben, dafs jede Temperaturverschiedenheit schon als solche nothwendig von einer electrischen Differenz begleitet sein müsse, sondern glaubt vielmehr, dafs diese als secundäre Wirkung nur dann eintrete, wenn durch die Temperaturänderung des einen Theils eine Aenderung seines Molecularzustandes veranlafst ist. Die thermoelectrischen Eigenschaften des gehärteten und angelassenen Stahls, sowie die Beobachtungen über thermoelectrische Wirkungen in einem einzigen Metall von Seebeck (2) und Magnus (3) führt Clausius zur Stütze seiner Ansicht an, bemerkt übrigens zum Schlusse, dafs seine Theorie

(1) Phil. Mag. [4] III, 529. — (2) Pogg. Ann. VI, §. 47. — (3) Pogg. Ann. LXXXIII, 469; Jahresber. f. 1851, 281.

vorerst nur die als Regel auftretenden thermoelectrischen Erscheinungen erklären solle und bezüglich der Ausnahmsfälle es vorerst hinreiche, gezeigt zu haben, daſs diese nicht im Widerspruche mit der gedachten Theorie stehen.

J. H. Alexander (1) hat eine, nach älteren Versuchen F. R. Hassler's berechnete Tabelle über das spec. Gew. des Wassers bei 40 bis 85° F. mitgetheilt. Ausdehnung.

Groshans (2) hat seine Untersuchungen über Ausdehnung, Siedepunkte und spec. Volume fortgesetzt (3). Die diesem Bericht vorgezeichneten Grenzen erlauben uns nicht, seine Betrachtungen, welche sich in abgekürzter Weise nur schwierig wiedergeben lassen dürften, hier vollständiger mitzutheilen; in einem späteren Bericht denken wir auf diese Untersuchungen, die Groshans wohl noch weiter führen wird, zurück zu kommen. Wir begnügen uns für jetzt, einige der Ausgangspunkte und der Resultate, zu denen Groshans gelangt, kurz anzugeben. In der bekannten Formel für die Ausdehnung von Flüssigkeiten $v = 1 + a t + b t^2 + c t^3 \dots$ glaubt er $b = a^2$, $c = a^3$ u. s. f. setzen zu können, und kommt so zu dem einfachen Ausdruck $v = \frac{1}{1 - a t}$. Entsprechende Temperaturen (solche von gleicher Dampfelasticität) stehen nach ihm bei zwei Flüssigkeiten stets in demselben Verhältniſs, wenn man sie von -273° ab zählt; sind für zwei Flüssigkeiten T' und T'' solche entsprechende Temperaturen, E und e die Siedepunkte, so gilt der Ausdruck $\frac{m + E}{m + e} = \frac{m + T'}{m + T''}$, wo $m = 273$. Er unterscheidet die verschiedenen Körper als zu verschiedenen Ausdehnungssystemen gehörig, indem er namentlich Körper von gleicher Ausdehnung und solche von analoger Zusammensetzung als zu Einem Ausdehnungs-

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 170; Pogg. Ann. XC, 628; Pharm. Centr. 1854, 64. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 596; ferner Pogg. Ann. LXXXVIII, 291. — (3) Vgl. über die früheren Jahresber. f. 1849, 39; f. 1850, 56; f. 1851, 22.

Ausdehnung. systeme gehörig betrachtet; nach ihm sind zwischen zwei, den Spannkräften P und P' entsprechenden Temperaturen die Ausdehnungen gleich bei allen Körpern desselben Systems. Er theilt Versuche mit, die Siedepunkte einzelner Substanzen theoretisch zu bestimmen, ferner den Einflufs zu beurtheilen, welchen die Vergleichung der spec. Volume einzelner Substanzen bei derselben Temperatur, statt bei ihren Siedepunkten, ausübt; er versucht, Beziehungen zwischen den spec. Volumen, den Siedepunkten und den Ausdehnungscoëfficienten nachzuweisen.

Thermometrie. Waterstone (1) bespricht in einer uns nur auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung die Differenzen zwischen den Angaben des Luft- und denen des Quecksilberthermometers zwischen 0 und 100°. Nach ihm dient zur Umwandlung der Grade t_a des Luftthermometers in Grade t_m des Quecksilberthermometers die Formel

$$t_m = \frac{B\,t_a}{A - t_a} - \frac{t_a{}^2}{C^2} - \frac{t_a}{D};$$

zur Umwandlung von t_m in t_a die, indefs nur approximative, Formel

$$t_a = \frac{t_m}{\frac{B}{A - t_m} - \frac{t_m{}^2}{C^2} - D};$$

wo A, B, C, D Constanten, deren Werthe :
$\log B = 3{,}7145723$; $A = 4539°{,}617$; $\log C^2 = 6{,}48303$; $\log D = 0{,}78587$.

Welsh (2) machte Mittheilungen über die Anfertigung von Normalthermometern. Wir heben daraus hervor, was Welsh über die Veränderung des Nullpunkts an den Thermometern beobachtete. Er fand an vielen Thermometern, dafs aufser der bekannten langsamen Erhöhung des Nullpunkts noch andere Verrückungen desselben eintreten können, dafs namentlich nach kurzem (2 bis 3 Minuten langem) Eintauchen eines Thermometers in siedendes Wasser und nachherigem raschem Abkühlen der Nullpunkt

(1) Phil. Mag. [4] V, 63; Instit. 1853, 144. — (2) Instit. 1853, 426.

um etwa 0°,1 erniedrigt ist und erst nach 2 bis 3 Wochen sich wieder an der früheren Stelle zeigt, dafs hingegen nach etwa 60 stündigem Erhitzen des Thermometers in siedendem Wasser und langsamem Erkalten der Nullpunkt um etwa 0°,2 dauernd erhöht ist. Thermometrie.

R. Adie (1) hat Vorschläge zu Verbesserungen an Sikes' selbstregistrirendem Thermometer gemacht.

Specifische Wärme.

Balancari (2) stellt als eine neue Behauptung den Satz hin, dafs die specifische Wärme eines Atoms einer Verbindung durch die Summe der specifischen Wärmen der in die Verbindung eingehenden elementaren Atome ausgedrückt sei. — Ch. Garnier (3) hebt als eine Folgerung aus seinen früher (4) besprochenen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der Zusammensetzung hervor, dafs hiernach das Atomgewicht des Wasserstoffs, des Chlors u. a. in der That nur halb so grofs anzunehmen sei, als das Aequivalentgewicht dieser Körper, weil nur bei Zugrundelegung dieser kleineren Atomgewichte für diese Elemente sich das mittlere Atomgewicht ihrer Verbindungen so ergiebt, dafs das Product desselben mit der spec. Wärme eine nahezu constante Zahl wird.

Regnault (5) fand die spec. Wärme des amorphen Phosphors zwischen 15 und 98° in zwei Versuchen = 0,1705 und 0,1691, also kleiner als die der gewöhnlichen Modification des Phosphors.

J. A. Favre und Silbermann (6) haben die spec. Wärme und die latente Dampfwärme verschiedener Körper, namentlich von Flüssigkeiten, untersucht. Sie bedienten sich

(1) Edinb. Phil. J. LIV, 84. — (2) Arch. ph. nat. XXII, 81; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. I, 222 f.; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 85; f. 1852, 52. — (3) Compt. rend. XXXVII, 130; Instit. 1853, 260; Pharm. Centr. 1853, 670. — (4) Jahresber. f. 1852, 52. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 129; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 186; Pogg. Ann. LXXXIX, 495. — (6) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 461; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 168; Chem. Soc. Qu. J. VI, 250.

Specifische Wärme.

zu beiden Bestimmungen ihres Quecksilbercalorimeters (1). Zur Bestimmung der spec. Wärme wurden die Flüssigkeiten in einer Pipette zum Sieden erhitzt und in die Kammer des Calorimeters eingeführt, wo sie sich auf eine von der der Umgebung nur wenig abweichende Temperatur abkühlten; die unten für die spec. Wärme angegebenen Zahlen gelten also für das Temperaturintervall zwischen dem Siedepunkt jeder Substanz und der mittleren Temperatur. Zur Bestimmung der latenten Dampfwärme liefsen Favre und Silbermann die Dämpfe der in der Pipette siedenden Flüssigkeit durch eine lang ausgezogene Spitze in den Hintergrund der Kammer des Calorimeters strömen, wo sie sich verdichteten; die Temperaturerhöhung des umgebenden Quecksilbers wurde bestimmt und für den auf Rechnung der von ihrem Siedepunkt bis zur Endtemperatur sich abkühlenden condensirten Flüssigkeit kommenden Theil der Erwärmung eine Correction angebracht, die sich aus der bekannten spec. Wärme der Flüssigkeit leicht ableiten liefs. Zur Prüfung dieses Verfahrens bestimmten sie die latente Dampfwärme des Wassers und fanden dafür 535,77 Wärmeeinheiten, während Regnault mittelst genauerer Methoden 536,66 gefunden hatte (mit überhitztem Wasserdampf erhielten Favre und Silbermann 541,77, mit solchem, der von flüssigem Wasser nicht ganz frei war, 532,59 Einheiten). Aus ihren anderen Versuchen geben wir hier das Mittel der Resultate :

	Spec. Wärme	Latente Dampfwärme
Kohlenwasserstoff C_nH_n aus Amylalkohol (Siedep. 200 bis 210°)	0,49385	59,91
Kohlenwasserstoff C_nH_n aus Amylalkohol (Siedep. 240 bis 260°)	0,49680	59,71
Holzgeist	0,6713	263,86
Alkohol	0,6438	208,92
Amylalkohol	0,5873	121,37
Aethal	0,5059 *)	58,48
Aether	0,50342	91,11
Essigs. Aethyloxyd	0,48344	105,80
Butters. Methyloxyd	0,49176	87,88
Terpentinöl	0,46727	68,73

*) im flüssigen Zustand. Für die latente Schmelzwärme berechnen Favre und Silbermann 29,31.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 11.

Specifische Wärme.

Für Jod fanden Favre und Silbermann die latente Dampfwärme 23,95, die latente Schmelzwärme 11,71, die spec. Wärme des flüssigen Jods = 0,10822. Für die latente Dampfwärme der schwefligen Säure fanden sie 94,56.

Regnault (1) hat Resultate aus einer seit längerer Zeit von ihm fortgeführten Untersuchung über die spec. Wärme von Gasen und Dämpfen mitgetheilt. Er legt zuerst dar, wie einzelne mit dieser Eigenschaft in Zusammenhang stehende Thatsachen mit den bisher angenommenen Sätzen in Widerspruch stehen (vgl. S. 43). Er giebt dann, ohne jedoch die angewendeten Methoden näher zu beschreiben, seine Resultate über die spec. Wärme verschiedener elastischflüssiger Substanzen bei constantem Druck, wo er zu vielen, die bisherigen Annahmen berichtigenden Ergebnissen gekommen ist. So fand er — der von Delaroche und Bérard auf Gay-Lussac's Versuche gestützten Folgerung entgegen — dafs die spec. Wärme eines Gases sich nicht erheblich mit der Temperatur ändert; die der Luft (2) fand er, auf die des Wassers als Einheit bezogen, = 0,2377 zwischen — 30° und + 10°, = 0,2379 zwischen 10 und 100°, = 0,2376 zwischen 100 und 225°. Einer andern Behauptung Delaroche und Bérard's entgegen fand er, dafs die spec. Wärme desselben Gewichtes Gas, wenn auch die Dichtigkeit des letzteren sich ändert, constant zu sein scheint. — Für folgende Gase und Dämpfe ermittelte er die spec. Wärme bei constantem Druck, *A* bezogen auf gleiche Gewichte, *B* bezogen auf gleiche Volume :

(1) Compt. rend. XXXVI, 676; Ann. min. [5] IV, 37; Instit. 1852, 129. 139; Arch. ph. nat. XXIII, 65; Phil. Mag. [4] V, 473; Pogg. Ann. LXXXIX, 335; Dingl. pol. J. CXXVIII, 285; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 184; Pharm. Centr. 1853, 321. — (2) Joule (Phil. Mag. [4] VI, 143) erinnert, dafs er selbst vorher (Phil. Trans. f. 1852, I, 74) die specifische Wärme der Luft unter constantem Druck in drei Versuchsreihen = 0,23008, 0,22674 und 0,2325, im Mittel 0,23 gefunden hatte.

Specifische Wärme.

	A.	B.		A.	B.
Sauerstoff	0,2182	0,2412	Chlor	0,1214	0,2962
Stickstoff	0,2440	0,2370	Brom	0,05518	0,2992
Wasserstoff	3,4046	0,2356			

Die spec. Wärmen der drei ersten Gase, bezogen auf gleiche Volume, sind nahezu gleich grofs; andere, aber auch unter sich nahe übereinstimmende Zahlen ergeben Chlor und Brom.

	A.	B.		A.	B.
Stickoxydul . .	0,2238	0,3413	Chloräthyl . . .	0,2737	0,6117
Stickoxyd . .	0,2315	0,2406	Bromäthyl . . .	0,1816	0,6777
Kohlenoxyd . .	0,2479	0,2399	Schwefeläthyl . .	0,4005	1,2568
Kohlensäure . .	0,2164	0,3308	Cyanäthyl . . .	0,4255	0,8293
Schwefelkohlenstoff	0,1575	0,4146	Chloroform . . .	0,1568	0,8810
Schweflige Säure .	0,1553	0,3489	Chlorelayl . . .	0,2293	0,7911
Chlorwasserstoff .	0,1845	0,2302	Essigs. Aethyloxyd	0,4008	1,2184
Schwefelwasserstoff	0,2423	0,2886	Aceton	0,4125	0,8341
Ammoniak . . .	0,5080	0,2994	Benzol	0,3754	1,0114
Sumpfgas . . .	0,5929	0,3277	Terpentinöl . . .	0,5061	2,3776
Elayl (ölbild. Gas)	0,3694	0,3572	3fach-Chlorphosphor	0,1346	0,6386
Wasser	0,4750	0,2950	Chlorarsen . . .	0,1122	0,7013
Alkohol	0,4513	0,7171	Chlorsilicium . .	0,1329	0,7788
Aether	0,4810	1,2296	Zinnchlorid . . .	0,0939	0,8639
			Titanchlorid . .	0,1263	0,8634

Latente Schmelzwärme. Gefrieren.

Ångström (1) erinnert an eine ältere Untersuchung Gadolin's (2) über die latente Schmelzwärme des Wassers und die spec. Wärme des Eises, wo im Mittel zahlreicher, nach der Mengungsmethode mit Schnee und Wasser angestellter Versuche die erstere = 81,19, die letztere = 0,5241 gefunden wurde.

Schrötter (3) hat Versuche angestellt über das Gefrieren des Wassers im luftverdünnten Raume und die durch das Verdunsten des Eises erzeugte Kälte. Er fand, dafs die Verdünnung der Luft nicht so weit, als man bisher annahm, getrieben zu werden braucht, damit Gefrieren eintrete; bei Anwendung von 13 bis 15 Grm. Wasser, das sich in einem Uhrglas über Schwefelsäure im Luftpumpen-Recipienten befand und anfänglich 17° warm war, trat bei

(1) Pogg. Ann. XC, 509. — (2) Nova Acta Soc. Upsal. V. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 527; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 188; Pharm. Centr. 1853, 625.

einer Verdünnung der Luft bis zu 18mm Barometerstand das Gefrieren in Zeit von etwa einer halben Stunde ein; bei stärkerer Verdünnung erfolgte das Gefrieren rascher. Die Temperatur des Wassers sank vor dem Gefrieren hier stets mehrere, bis zu 12 Grade unter 0°, stieg im Moment des Gefrierens auf 0°, und dann sank die Temperatur des Eises wieder durch die Verdunstung des letzteren. Versuche, wo ein mit Eis (in Form eines vorher mit Wasser getränkt gewesenen Schwammes oder besser eines massiven Eiscylinders, in welchen man das Thermometer hatte einfrieren lassen) umgebenes Thermometer sich über Schwefelsäure in Luft befand, die auf 2 bis 3mm Barometerstand verdünnt wurde, ergaben eine Temperaturerniedrigung bis zu — 35°, wenn die Lufttemperatur = 17°, bis zu — 42°, wenn der Recipient mit Schnee umgeben war; doch trat die stärkste Temperaturerniedrigung erst nach einer Reihe von Stunden ein, erhielt sich dann aber längere Zeit. Rascher erfolgte die Erkaltung bei Anwendung wasserfreier Phosphorsäure als absorbirenden Mittels, an der Stelle der Schwefelsäure. Latente Schmelzwärme. Gefrieren.

Dichte und Spannung gesättigter Dämpfe.

Zu den früher mitgetheilten Formeln (1), welche Waterstone für die Dichte und Spannung verschiedener gesättigter Dämpfe abgeleitet hat, haben wir aus einer ausführlicheren Publication (2) die bezüglichen Constanten nachzutragen:

Dampf	Beobachter	g	h
Quecksilber	Avogadro	22,606	20,00
Wasser	Franz. Acad. u. Southern	19,492	10,830
Alkohol. Spec. Gew. 0,813	Ure	19,287	9,800
Schwefelkohlenstoff . . .	Marx	16,254	12,76
Schwefeläther	Dalton	16,860	10,990
Schweflige Säure . . .	Faraday	14,667	11,194
Cyan	"	13,846	11,542
Ammoniak	"	13,317	11,050
Arsenwasserstoff	"	12,929	10,264
Schwefelwasserstoff . . .	"	12,957	9,878
Chlorwasserstoff	"	12,060	9,413
Kohlensäure	"	11,997	8,857
Salpetergas	"	8,936	11,604
Oelbildendes Gas . . .	"	10,352	10,152

(1) Jahresber. f. 1851, 44. — (2) Phil. Trans. 1852, Part. I; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 175.

Dichte und Spannung gesättigter Dämpfe.

W. Siemens (1) hat Versuche über die zur Dampferzeugung erforderliche Wärmemenge angestellt, und im Ganzen die Resultate Regnault's (2), wonach weder das Watt'sche noch das Southern'sche Gesetz richtig ist, bestätigt. Versuche über die Ausdehnung überhitzter Dämpfe durch die Wärme ergaben, dafs das Expansionsverhältnifs verschiedener Gase und Dämpfe gleich ist, nicht bei derselben absoluten Temperatur, sondern an Punkten, die vom Erzeugungspunkt gleichweit entfernt sind. Insbesondere fand Siemens die Ausdehnung des überhitzten Wasserdampfs :

von	100°	bis	110°	fünfmal	stärker	als	die	Ausdehnung	der	Luft
„	100°	„	115°	viermal	„	„	„	„	„	„
„	100°	„	127°	dreimal	„	„	„	„	„	„
„	100°	„	188°	zweimal	„	„	„	„	„	„

Bezüglich der weiteren Angaben von Zahlenresultaten und der Beschreibung der Apparate verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Verdampfung von Wasser.

Marcet (2) wurde durch de la Rive's Ansicht, wonach die längst wieder verschwundenen Gletscher der sogenannten Eiszeit durch Verdampfung der Feuchtigkeit aus dem über das Meer emporgestiegenen Erdreich und die mit dieser Verdampfung nothwendig verbundene Abkühlung erzeugt worden sein sollten, zu einigen Beobachtungen über Verdampfung von Flüssigkeiten und die sie begleitende Temperaturerniedrigung veranlafst. — Der Luft offen ausgesetzte Flüssigkeiten sind stets etwas kühler als die Luft, um so mehr, je höher die Temperatur der Luft an sich ist. Er fand :

5°	bis	6°	Unterschied	bei	45°	bis	50° Lufttemperatur
1°,25	„	1°,5	„	„	20°	„	30° „
wenige Zehntel eines Grades				„	0°	„	5° „

Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist von der Beschaffenheit des Gefäfses abhängig. Wasser und Alkohol

(1) Dingl. pol. J. CXXVII, 81. — (2) Compt. rend. XXXVI, 339; Instit. 1853, 67; Arch. ph. nat. XXII, 305; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 345; Dingl. pol. J. CXXVIII, 51; Phil. Mag. [4] VI, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 187.

verdampfen in glasirtem Porcellan schneller, als in ähnlichen Gefäfsen von Glas oder Metall. So zeigte es sich, wenn die Beobachtungen unter Umständen angestellt wurden, bei welchen Strahlung und Leitung keinen Einflufs äufsern konnten. Je rascher die Verdampfung, desto bedeutender ist die Temperaturerniedrigung. Sind alle übrigen Umstände gleich, so scheint die Geschwindigkeit der Verdampfung innerhalb gewisser Grenzen mit der Masse der Flüssigkeit oder mit der Tiefe der flüssigen Schichte zuzunehmen. — Wasser von gleichem Kochsalzgehalt mit dem Meerwasser verdampft langsamer und kühlt sich weniger ab, als reines Wasser. — Stehen Wasser oder Alkohol in einer wenige Millimeter dicken Schichte über mit diesen Flüssigkeiten angefeuchtetem Sande, so verdampfen sie rascher, als die reinen Flüssigkeiten bei gleicher Oberfläche, und sind in Folge dessen immer auch einige Zehntel Grade kühler. Auch Sägespähne wirken ähnlich, wenn auch in geringerem Grade.

Verdampfung von Wasser.

Drian (1) hat Vorschläge zur Abänderung des Regnault'schen Condensationshygrometers gemacht, welche das Instrument einfacher und zum Gebrauche auf Reisen bequemer machen sollen.

Hygrometer.

Phillips (2) hat eine Anleitung gegeben, alle auf die Bewegung, Spannung und Expansion des Dampfes in Dampfmaschinen bezüglichen Fragen für jede beliebige Expansionseinrichtung, wie sie durch Stephenson's Apparat an den Locomotiven nach dem Belieben des Führers hergestellt werden kann, ohne Hülfe graphischer Methoden allein durch Rechnung zu beantworten.

Berechnung der Expansion in Dampfmaschinen.

Ångström (3) hat auszumitteln gesucht, wie der Temperaturunterschied, welchen Despretz bei dem Uebergang der Wärme von einem Metall zum andern wahr-

Wärmeleitung.

(1) Arch. phys. nat. XXIII, 284. — (2) Compt. rend. XXXVI, 321; Instit. 1853, 65. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 165, aus den Förhandl. vid de Skandinav. Naturforsk. tredje möte vom Verf. mitgetheilt.

Wärmeleitung.

genommen, von der Natur der Metalle abhängig sei. Er bediente sich dreier Stäbe von Kupfer, Blei und Zinn, jeder 30 Centimeter lang, von 2,5 Quadratcentimeter Querschnitt, und mit sechs gleichabständigen Löchern versehen, welche mit Oel gefüllt wurden. Je zwei dieser Stäbe wurden mit den Endflächen aneinander geschraubt, der eine erhitzt und die Temperaturen an den Thermometern abgelesen, welche in die den Endflächen zunächst liegenden Löcher gesenkt waren. Es ergaben sich folgende Quotienten dieser Temperaturen:

aus Kupfer	in Blei	= 1,259	aus Zinn	in Kupfer	1,381
„ „	in Zinn	= 1,265	„ Blei	in Kupfer	1,493
„ Zinn	in Blei	= 1,369	„ Blei	in Zinn	1,559

woraus hervorgeht, dafs immer ein gröfserer Temperaturuntersehied eintritt, wenn die Wärme vom schlechteren zum besseren Leiter übergeht, als umgekehrt.

Ångström bemerkt weiter, die gewöhnliche Annahme, dafs die Wärme in einem Metallstabe von hinreichender Länge in geometrischer Reihe abnehme, sei für die bestleitenden Metalle nur annähernd richtig. Die besonders hervorstechenden Ausnahmen, wie bei Marmor, Blei u. s. w. aus dem mangelhaften Leitungsvermögen zu erklären, sei unstatthaft, da jenes Gesetz sich bei dem noch viel schlechter leitenden Holze längs der Faser bewähre. Er ist vielmehr der Ansicht, dafs man verschiedene Wärmearten annehmen müsse, deren Intensität mit verschiedener Schnelligkeit abnehme.

Despretz' Versuche über die Fortpflanzung der Wärme in Marmor lassen sich vollkommen scharf durch zwei geometrische Reihen mit den Coëfficienten 14,785 und 1,140 darstellen. Marmor sei daher, in Bezug auf die thermometrische Wärme als ein farbiger, Gold, Silber und Kupfer seien als farblose Körper zu betrachten. — Auch die verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit erhitzter Körper, welche man beobachtet, je nachdem die Wärme frei oder durch eine Glasscheibe auf ein in der Nähe befindliches Thermometer übergeht, scheint Ångström nur durch die

Annahme verschiedener Wärmearten erklärbar, welche bei der Abkühlung mit ungleicher Geschwindigkeit abnehmen. Wärmeleitung.

Endlich führt Ångström noch einige von ihm und von Svanberg angestellte Versuche an, welche beweisen, dafs die in schiefer Richtung von einer heifsen Fläche ausstrahlende Wärme durch Brechung polarisirt ist, eine Thatsache, welche seitdem auch von Provostaye und Desains(1) qualitativ und quantitativ constatirt worden ist.

Gore (2) hat Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Wärme bei der Leitung in starren Substanzen leichter vom besseren Wärmeleiter zum schlechteren, oder umgekehrt, und bei Anwendung derselben Substanz in verschiedener Form leichter vom dickeren zum dünneren Stabe oder umgekehrt, übergehe. Er bildete Verbindungen aus Metallstäbchen in Form eines V, so dafs am Scheitelpunkt sich verschiedene Metalle berührten, und jeder Schenkel aus zwei aneinander gelötheten Stücken derselben Metalle bestand. Am Scheitelpunkt liefs er als Wärmequelle eine Spiritusflamme unmittelbar, und vor Luftströmen möglichst gehütet, einwirken. An den Enden der Schenkel waren kleine Quantitäten Cocosnufstalg angebracht, deren ungleiches Abschmelzen die verschiedene Geschwindigkeit der Wärme deutlich anzeigte. Die Stücke variirten in der Dicke von $1/_{12}$ bis $1/_{6}$ Zoll; in der Länge von 3 bis 6 Zoll. Gore ordnet die von ihm untersuchten Metalle bezüglich der Wärmeleitungsfähigkeit : Kupfer, Messing, Eisen, Zink, Blei, Neusilber; bezüglich der Leitfähigkeit für Electricität : Kupfer, Zink, Messing, Eisen, Blei, Neusilber. Er fand, dafs die Wärme stets leichter von einem in der letzten Reihe vorhergehenden Metalle zu einem folgenden überging, als umgekehrt. Adoptirt man die erste Reihe, so macht das Zink eine Ausnahme. Doch bedarf dessen Stellung selbst in der ersten Reihe vielleicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 63. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 382; Arch. ph. nat. XXIV, 378; Instit. 1854, 20.

Wärmeleitung. einer neuen Bestätigung, was man um so mehr vermuthen darf, als Wiedemann und Franz (1) bei einer gröfsern Zahl untersuchter Metalle ganz gleiche Reihenfolge bezüglich der Leitfähigkeit für Wärme und für Electricität gefunden haben. Gore fand ferner, dafs die Wärme rascher vom dickeren Stab zum dünneren überströmte, als umgekehrt.

Wärmeleitung in Metallen. G. Wiedemann und R. Franz (2) haben das Wärmeleitungsvermögen der Metalle untersucht, indem sie zugleich bestrebt waren, die Unvollkommenheiten, welche früheren Versuchen von Despretz und Langberg (3) noch anhafteten, zu beseitigen. Die genannten Forscher waren darauf bedacht, alle zu prüfenden Metallstangen dadurch mit möglichst gleicher Oberfläche zu versehen, dafs sie dieselben galvanisch versilberten und auf einen gleichen Grad der Politur brachten. Diejenigen Metalle, welche nicht unmittelbar versilbert werden konnten, erhielten erst eine dünne Lage von Kupfer und auf dieser die Versilberung. Nur die Stangen aus Platin, aus Rose'schem Metall und aus Wismuth hatten keinen Silberüberzug erhalten; doch entsprang hieraus wohl keine bedeutende Differenz in der Wärmeabgabe an die Umgebung, namentlich im lufterfüllten Raume, wo der gröfste Theil derselben ohnehin auf Rechnung der unmittelbaren Berührung zu setzen ist.

Die zu untersuchenden Stangen wurden in der Axe eines horizontal liegenden, luftdicht schliefsenden Glascylinders angebracht; die Enden derselben reichten durch eine Stopfbüchse aufserhalb des Glascylinders. Sie wurden mit einer doppelten Hülle von Metallblech umgeben, deren Zwischenraum beständig von den Dämpfen siedenden Wassers durchströmt wurde, und die Stangen nahmen auf diese

(1) Vgl. diesen Bericht S. 92. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 497; Phil. Mag. [4] VII, 33 (1854); im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 191; Pharm. Centr. 1853, 634; Ann. ch. phys. [3] XLI, 107. — (3) Pogg. Ann. LXVI, 1.

Weise in höchstens einer halben Stunde eine constante Temperatur an. Der Glascylinder konnte ausgepumpt werden und indem die Temperaturen der constant erwärmten Stangen im lufterfüllten und im luftverdünnten Raume untersucht wurden, konnte der aus der Mittheilung der Wärme an die umgebende Luft entspringende Fehler beseitigt werden. Die Strahlung der Stangen wurde aufser durch ihre gleichmäfsig beschaffenen Oberflächen noch dadurch auf einem gleichen Werthe erhalten, dafs der Glascylinder in ein Wasserbad, gebildet aus einer grofsen Zinkwanne, gelegt und dort auf der constanten Temperatur von 12° erhalten wurde. Wärmeleitung in Metallen.

Eine Glasröhre, welche durch eine Stopfbüchse in den Glascylinder reichte, trug an ihrem Ende ein Thermoelement hebelförmig angesetzt, so dafs letzteres durch Drehen der Glasröhre um ihre eigene Axe und durch Vorschieben in der Stopfbüchse an verschiedene Punkte des Metallstabs angedrückt wurde. Im Innern der Glasröhre gingen die beiden mit Schellack überzogenen Leitungsdrähte zum Galvanometer. Das Thermoelement hatte möglichst kleine Dimensionen, es kam mit den Stangen nur in einer äufserst kleinen Fläche in Berührung und wurde jedesmal so stark angedrückt, dafs durch stärkeren Druck kein gröfserer Ausschlag des Galvanometers hervorgebracht werden konnte. Da das Maximum des Ausschlags jedesmal schon bei einer wenige Secunden dauernden Berührung eintrat, so konnte während dieser Zeit weder die Wärmevertheilung der Stangen eine wesentliche Aenderung erleiden, noch konnten sich aus der innern Structur der Wismuth- und Antimonstäbe hervorgehende und die Richtigkeit der Resultate störende Thermoströme bilden.

Bei Stangen von sehr geringer Leitfähigkeit hätte man innerhalb des Glascylinders keine deutliche Temperaturabnahme mehr beobachten können. Um den Zuflufs der Wärme zu erleichtern, wurde ein Kupferstab der unmittelbaren Erwärmung ausgesetzt, welcher in den Glascylinder

Wärmeleitung in Metallen.

nicht ganz bis zu der Stelle, wo sonst die Ablesungen begannen, hineinreichte und in einer an seinem Ende ausgebohrten cylindrischen Höhlung die schlechtleitenden Stangen aufnahm.

Das Galvanometer bestand aus einem kleinen magnetisirten Stahlspiegel, welcher sich in die Ebene der erdmagnetischen Resultante einstellte und aus zwei beiderseits des Spiegels angebrachten Drahtrollen, deren Axen senkrecht zum magnetischen Meridian gerichtet waren. Die Ablesungen geschahen mit Scale und Fernrohr nach der Gaufs'schen Methode; und die Drahtrollen waren immer so weit von den Spiegelmagneten entfernt, dafs die Ablenkung nie mehr wie 2° bis 3° betrug, also der Stromintensität strenge proportional gesetzt werden konnte.

Die Stromintensität selbst ist aber nach Regnault's neueren Untersuchungen nicht dem Temperaturüberschufs der Löthstelle proportional, und um ihre Ablesungen an der Scale mit Sicherheit in Temperaturen des Quecksilberthermometers übersetzen zu können, nahmen Wiedemann und Franz eine directe Vergleichung vor. Sie wendeten einen Stahlstab an, welcher in den oben erwähnten, zur Aufnahme der schlechtleitenden Stangen bestimmten Kupferstab eingepafst und wie dieser am Ende ausgebohrt war. In die Bohrung, welche übrigens mit Quecksilber ausgefüllt war, wurde das Gefäfs eines empfindlichen Quecksilberthermometers gesteckt, und mit Wachs die Oeffnung der Bohrung geschlossen. Indem der Kupferstab aufsen erwärmt und mit dem Thermoelement die Stahlhülle an der Stelle berührt wurde, welche der Mitte des Thermometergefäfses entsprach, ergab sich die folgende unmittelbare Vergleichung zwischen den abgelesenen Scalentheilen α und den Temperaturdifferenzen t, eine Vergleichung, welche an und für sich wissenschaftliches Interesse bietet :

t	α	t	α	t	α
5°	20	20°	86	35°	157
10°	41,3	25°	109	40°	181,5
15°	63,5	30°	132,5	45°	207

Wärmeleitung in Metallen.

Das Thermoelement wurde an jeder Stange, vom kühleren Ende angefangen, von 2 zu 2 Zollen angesetzt. Die niedrigste Temperatur war bei allen Versuchen die der Umgebung, also 12°; die höchste Temperatur am andern Ende fiel, je nach dem Wärmeleitungsvermögen der Substanz, sehr ungleich aus. In der folgenden Uebersicht der Resultate, welche mit Ausschliefsung der Einzelresultate nur die von Wiedemann und Franz mitgetheilten Mittelwerthe enthält, sind alle Temperaturangaben auf den nämlichen oberen Ausgangspunkt von 100° reducirt, indem alle Zahlen der nämlichen Beobachtungsreihe mit einem nämlichen Coëfficienten multiplicirt wurden. Die so erhaltenen Zahlen würden keine reelle physikalische Bedeutung haben, wenn das Wärmeleitungsvermögen der Metalle innerhalb der hier vorkommenden Temperaturintervalle veränderlich wäre. Dafs diefs aber nicht der Fall ist, ergiebt sich daraus, dafs der Quotient (q) jedes Beobachtungswerthes einer Reihe, dividirt in die Summe aus dem vorhergehenden und folgenden Werth, eine constante Gröfse (1) ist :

1) *im lufterfüllten Raume :*

	Silber	Kupfer	Gold	Messing	Eisen	Stahl	Platin	Neusilber	Messing	Zinn	Blei	Rose's Metall	Wismuth
Dicke	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	4mm,75	5mm	6mm,2	6mm,2	6mm,2	6mm	6mm
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	78,1	75,8	74,3	61,0	49,4	48,7	44,0	39,1	65,1	57,7	47,8	29,7	17,9
4	60,9	57,4	53,3	37,4	25,7	24,6	20,4	16,2	42,1	34,5	23,9	10,2	4,4
6	47,2	43,3	38,0	24,5	13,8	13,7	10,1	6,4	25,9	20,5	12,1	4,1	—
8	36,8	32,2	26,3	16,5	7,0	6,9	5,7	2,0	14,7	12,1	6,4	—	—
10	27,9	23,0	16,9	9,2	3,0	3,2	—	—	—	7,6	3,4	—	—
12	20,4	15,5	10,8	4,3	—	—	—	—	—	4,2	1,2	—	—
14	14,4	9,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
q	2,057	2,072	2,092	2,211	2,441	2,448	2,670	2,877	2,179	2,297	2,502	3,529	5,104

2) *im luftverdünnten Raume :*

0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	—
2	86,4	82,0	82,9	78,0	67,1	64,0	64,2	63,1	79,2	73,2	65,2	60,1	—
4	73,9	68,8	67,5	59,5	44,5	41,7	42,2	38,0	61,2	54,2	43,1	36,2	—
6	63,5	56,8	53,7	46,0	29,6	26,9	29,0	24,0	47,0	39,5	27,2	22,9	—
8	53,9	45,3	43,3	35,0	19,0	17,2	20,2	15,8	35,2	28,5	17,6	15,6	—
10	45,5	35,0	33,6	27,0	12,6	10,9	13,4	8,9	25,8	20,5	10,7	8,5	—
12	38,4	25,6	23,8	20,5	—	—	9,6	5,6	19,1	14,2	5,6	5,3	—
14	31,6	—	16,0	15,5	—	—	—	3,3	12,3	8,9	—	—	—
q	2,020	2,025	2,032	2,070	2,172	2,176	2,181	2,246	2,063	2,099	2,176	2,502	—

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 59.

Wärmeleitung in Metallen.

Die Metalle ordnen sich nach dem Vorausgehenden bezüglich ihrer Leitfähigkeit folgendermafsen :

dünnere Stangen	dickere Stangen
Silber	Messing
Kupfer	Zinn
Gold	Blei
Messing	Rose's Metallgemisch
Eisen	Wismuth
Stahl	
Platin	
Neusilber	

Fourier's Theorie liefert folgende Beziehungen, welche zur Berechnung der relativen inneren Wärmeleitungsfähigkeit der Substanzen aus den mitgetheilten Beobachtungswerthen dienen können. Wenn Q der Querschnitt einer Metallstange, u der Umfang dieses Querschnittes ist, und man an drei, um je a von einander abstehenden Punkten die Temperaturüberschüsse t, t', t'' über die Umgebung abgelesen hat, so findet die Relation statt :

$$q = \frac{t + t''}{t'} = e^{-a\sqrt{\frac{hu}{lQ}}} + e^{a\sqrt{\frac{hu}{lQ}}}$$

wo h die äufsere Leitungsfähigkeit der Stangen bezeichnet. Setzt man $e^{a\sqrt{\frac{hu}{lQ}}} = x$, so ist x aus der Gleichung $x + \frac{1}{x} = q$ zu finden, und alsdann ergiebt sich die innere Wärmeleitungsfähigkeit :

$$l = \frac{hu}{Q} a^2 . \frac{1}{(\log x)^2}$$

Bei cylindrischen Stangen, deren Dicke = d, ist $\frac{u}{Q} = \frac{1}{d}$; da ferner bei allen angewendeten Stäben a und h gleiche Werthe hatten, so ist für zwei derselben :

$$l' = l \frac{d}{d'} . \frac{(\log x)^2}{(\log x')^2}$$

Obgleich nach der Beschaffenheit dieser Formeln geringe Abweichungen in dem Werthe von q grofsen Einflufs auf die berechnete Leitfähigkeit haben und die unmittelbaren Beobachtungsresultate oder die von Wiedemann und Franz danach entworfenen Curven das Verhalten der

verschiedenen Metallstangen zur Wärme sicherer und besser bezeichnen, so haben die genannten Forscher doch jene Berechnung vorgenommen, nachdem sie vorher die Scalenablesungen auf wirkliche Temperaturdifferenzen reducirt hatten. Die Leitfähigkeit des Silbers zu 100 angenommen, ergaben sich folgende Werthe :

Wärmeleitung in Metallen.

Metalle	Für den lufterfüllten Raum		Für den luftverdünnten Raum	
	q	l	q	l
Silber	2,0456	100	2,0145	100
Kupfer	2,062	73,6	2,0195	74,8
Gold	2,086	53,2	2,027	54,8
Messing	2,200	23,1	2,058	25,0
Messing (dicke St.)	2,154	24,1	2,051	23,0
Zinn	2,264	14,5	2,076	15,4
Eisen	2,393	11,9	2,144	10,1
Stahl	2,405	11,6	2,1395	10,3
Blei	2,445	8,5	2,149	7,9
Platin	2,597	8,4	2,163	9,4
Neusilber	2,772	6,3	2,201	7,3
Rose's Metall	3,434	2,8	2,441	2,8
Wismuth	4,565	1,8	—	—

Langberg war bei seinen Versuchen über Wärmeleitung zu dem Schlusse gekommen, dafs das Leitungsvermögen der Körper sich mit der Temperatur ändere. Die Versuche von Wiedemann und Franz schienen bei Eisen, Stahl, Blei, Rose's Metall und Wismuth eine Zunahme der Quotienten q und folglich eine Abnahme des Wärmeleitungsvermögens anzudeuten. Da diefs jedoch nur im lufterfüllten Raume stattgefunden hatte, so glaubten die genannten Forscher zur Erledigung der Frage eine weit schlechter leitende Substanz anwenden zu müssen. Sie wählten einen Glasstab von 6^{mm} Dicke und erhielten im luftverdünnten Raume in Abständen von halben Zollen folgende Werthe :

x	t	q
0	90,2	
0,5	42	2,62
1	20	2,60
1,5	10	2,55
2	5,5	2,45
2,5	3,5	

Wärmeleitung in Metallen.

Es scheint hieraus, in Uebereinstimmung mit der an Metallen gemachten Beobachtung, zu folgen, dafs das Wärmeleitungsvermögen in höheren Temperaturen geringer ist.

Am Schlusse ihrer Arbeit lassen Wiedemann und Franz die folgende Zusammenstellung der berechneten Leitfähigkeit für die Wärme mit dem von Riefs, Becquerel und Lenz gemessenen electrischen Leitungsvermögen derselben Körper folgen.

Körper	Leitungsfähigkeit für Electricität			Leitfähigkeit für Wärme
	nach Riefs	nach Becquerel	nach Lenz	
Silber . . .	100	100	100	100
Kupfer . . .	66,7	91,5	73,3	73,6
Gold	59,0	64,9	58,5	53,2
Messing . . .	18,4	—	21,5	23,6
Zinn	10,0	14,0	22,6	14,5
Eisen . . .	12,0	12,35	13,0	11,9
Stahl	—	—	—	11,6
Blei	7,0	8,27	10,7	8,5
Platin . . .	10,5	7,93	10,3	8,4
Neusilber . .	5,9	—	—	6,3
Wismuth . .	—	—	1,9	1,8

Da das thermische Leitvermögen sich von dem electrischen nicht mehr unterscheidet, als die für letzteres von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe unter sich, so glauben Wiedemann und Franz den Satz aussprechen zu können, dafs die Metalle für Wärme und Electricität eine nahezu gleiche relative Leitfähigkeit besitzen.

Wärmeleitung in organischen Substanzen.

Tyndall (1) hat die Wärmeleitungsfähigkeit von 54 verschiedenen Holzarten und mehrerer anderer organischer Körper mittelst eines von ihm neu construirten Apparates gemessen. Die Substanzen waren sämmtlich in Würfel von gleicher Gröfse ausgearbeitet und wurden zwischen zwei mit Quecksilber gefüllte Kammern eingeschoben. Die dem

(1) Philos. Transactions of the Roy. soc. of London, 1853, Part. II, 217; Phil. Mag. [4] VI, 121; Arch. ph. nat. XXIV,134; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 348; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 198; in erster Anzeige Phil. Mag. [4] V, 138; Instit. 1853, 167; Arch. ph. nat. XXII, 265.

Würfel zugekehrten Seiten dieser Kammern bildeten, da sie aus Membran bestanden, vor Einschiebung der Würfel nach Aufsen convexe Flächen, und die Berührung der zu untersuchenden Substanzen mit diesen Quecksilberkissen war darum stets eine innige und gleichmäfsige. Der einen Kammer wurde Wärme durch einen innerhalb derselben vielfach hin- und hergebogenen Platindraht zugeführt, welcher seinerseits durch einen galvanischen Strom erwärmt wurde, der mittelst Tangentenboussole und Regulator constant erhalten wurde. Die Temperaturerhöhung, welche die von dieser Kammer während einer Minute durch den Würfel zur andern Kammer dringende Wärme hervorbrachte, wurde dort mittelst eines Thermoelementes gemessen, welches von dem Quecksilber nur durch eine Membran zur Verhinderung des Amalgamirens geschieden war. Wenn Tyndall sich überzeugt hatte, dafs das Galvanometer des Thermoelements auf Null stand, liefs er den erwärmenden galvanischen Strom eine Minute lang im Gang und in demselben Augenblicke, wo er denselben unterbrach, schlofs er den Stromkreis des Galvanometers und beobachtete die erste Ablenkung. Die vollständige Abkühlung der Quecksilberkammern und des Thermoelementes, welche vor jedem neuen Versuche abgewartet werden mufste, wufste Tyndall durch künstliche Mittel, durch Blasen, durch Abkühlung der umgebenden Luft mittelst Aether, zu beschleunigen. Das Thermoelement und die Würfel waren übrigens auf Elfenbeinspitzen frei aufgestellt, um frei von dem erwärmenden Einflusse der Holzunterlage zu bleiben.

Wärmeleitung in organischen Substanzen.

Die Wärmeleitungsfähigkeit der Holzarten wurde in der Richtung der Fasern am Gröfsten gefunden. Eine Relation zwischen der Dichte und dem Wärmeleitungsvermögen war nicht zu erkennen. Die amerikanische Birke ist ein leichtes Holz und leitet unter allen Holzarten am Besten; die Eiche, das Coromandelholz gehören zu den dichtesten Holzarten und leiten nicht viel weniger gut, als jene. Eisenholz, welches die enorme Dichte 1,426 hat, steht tief

Wärmeleitung in organischen Substanzen.

in der Scale der Leitungsvermögen. Als Gesammtresultat der mit Holzarten angestellten Versuche hat sich ergeben, dafs jedes Holz an irgend einem Punkte, welcher nicht gerade in die Axe des Stammes fällt, drei zu einander rechtwinkelige Axen der Wärmeleitung besitzt : die Axe der besten Leitung parallel den Fasern, die der schlechtesten Leitung rechtwinkelig zu den Fasern und parallel den Jahresringen, die der mittleren Leitung rechtwinkelig zu beiden. Die von Savart mit Hülfe der Tonschwingungen an Holzplatten abgeleiteten Elasticitätsaxen coïncidiren der Richtung und dem Werthe nach mit jenen thermischen Axen. Dasselbe leitet Tyndall nicht durch Versuche, sondern aus alltäglichen Beobachtungen bezüglich zweier andern Axensysteme ab, nämlich bezüglich der drei Axen der Cohäsion und der drei Axen der Durchdringbarkeit durch Flüssigkeiten.

Die folgenden Versuche veranschaulichen das Verhältnifs des Leitungsvermögens der Baumrinden zu demjenigen der entsprechenden Holzart.

	Ablenkung bei Anwendung	
Holzart	der Rinde	des Holzes
Buchbaum	7°	10°,8
Eichbaum	7°	11°,0
Ulmbaum	7°	11°,5
Fichtenbaum	7°	12°,0

Würfel von Holz, Bergkrystall und Gyps gaben unter gleichen Umständen die Ablenkungen von 12°, 90° und 19°. Wir führen die Folgerungen nicht näher an, welche Tyndall aus diesen Zahlen bezüglich des Einflusses einer mit Wald bewachsenen oder einer mit Quarzsand bedeckten Bodenfläche auf die klimatische Beschaffenheit einer Gegend zieht. Der genannte Forscher macht darauf aufmerksam, welchen Schutz die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes und mehr noch die der Rinde den Gewächsen selbst biete, welchen Einflufs ferner in dieser Beziehung die schlechtleitenden Hüllen der Thiere äufsern. Alle den Temperatureinflüssen blofsgestellten Theile der letzteren

seien schlechte Wärmeleiter, wie z. B. folgende Messungen bestätigen : Wärmeleitung in organischen Substanzen.

Substanz	Ablenkung	Substanz	Ablenkung
Wallrofszahn	16°	Rhinoceroshorn	9°
Elephantenzahn	17°	Kuhhorn	9°
Fischbein	9°		

Würfel von Siegellack, Sohlleder, Bienenwachs, Leim, Gutta-Percha, Cautschouk, Haselnufskern, Mandelkern, Muskelfleisch vom Schwein und Kalb gaben unter den nämlichen Umständen, unter welchen ein Quarzwürfel die Nadel um 90° ablenkte, nicht den geringsten Ausschlag des Galvanometers.

Wärmestrahlung. Temperatur des Himmelsraumes.

Liais (1) hat eine Untersuchung über die Temperatur des Himmelsraumes angestellt. Er findet, dafs, wenn man mit Pouillet annimmt, dafs die Atmosphäre 0,9 der vom Boden zurückgestrahlten Wärme absorbirt, die Antheile, welche sie nach dem Boden und nach dem Himmelsraume aussendet, sich nahe wie 4 : 3 verhalten. Beide Antheile würden gleich sein, wenn die Temperatur der atmosphärischen Schichten nicht nach Oben abnähme. Den Wärmeaustausch durch Berührung zwischen Boden und Luft kann man aus der Rechnung lassen, da die Wirkungen während Nacht und Tag sich compensiren. Dagegen ist die grofse Wärmemenge, welche dem Boden durch Verdunstung entzogen und der Atmosphäre zugeführt wird, in Anschlag zu bringen. Den Einflufs der Wolken kann man unberücksichtigt lassen, da das Jahresmittel der heitern Tage dem der trüben Tage nahe gleichkommt. Wegen des Einflusses der Winde ist an den meisten Orten die von der Atmosphäre ausgestrahlte Wärmemenge nicht ohne Weiteres der von den durchgehenden Strahlen und durch Verdampfung des Wassers zugeführten Wärme gleichzusetzen. Es gilt diefs nur für einen Breitekreis, auf welchem die thermische Wirkung der südlichen und nördlichen Winde sich com-

(1) Compt. rend. XXXVII, 295; Instit. 1853, 296.

Temperatur des Himmelsraumes.

pensirt, nämlich in 38°14′ Breite, wo die mittlere Temperatur = 15°,7.

Liais bemerkt weiter, dafs die Wärmestrahlen des Raumes von der Atmosphäre nicht in dem Verhältnifs der Sonnenstrahlen, sondern im Verhältnifs der von der Erde ausgehenden dunkeln Strahlen absorbirt werden, indem die von den Sternen herkommenden Strahlen den kleinsten Theil aller vom Himmelsraum der Erde zugesendeten Wärme ausmachten. Der Transmissionscoëfficient ist demnach 0,1.

Indem Liais das Ausstrahlungsvermögen der Erde als fast der Einheit gleich voraussetzt, findet er die Wärmemenge, welche unter dem 38. Parallel von 1 Quadratcentimeter Oberfläche in einer Minute verloren wird, $= 1{,}146 \cdot 1{,}0077^{15,7} + 0{,}1610$, wo der letzte Theil auf Rechnung der Verdampfung zu setzen ist. Die Wärmemenge, welche unter jenem Parallel von der Sonne an die Grenze der Atmosphäre gelangt, ist 0,4408 nach Pouillet, und die Atmosphäre absorbirt davon 41 pC. Von dem Himmelsraum wird die Wärmemenge $1{,}146 \cdot 1{,}0077^{t}$ an jene Grenze gesendet, worin t die Temperatur des Raumes bedeutet; aber nur ein Zehntel dieser Wärme gelangt zum Boden. Bezeichnet endlich noch A die Wärmemenge, welche die Atmosphäre dem Boden zusendet, wo also:

$$A = \frac{4}{7}\left(1{,}146 \cdot 1{,}0077^{15,7} \cdot 0{,}9 + 0{,}1610 + 0{,}4408 \cdot 0{,}41 + 1{,}146 \cdot 1{,}0077^{t} \cdot 0{,}9\right)$$

so hat man die Gleichung:

$$1{,}146 \cdot 1{,}0077^{15,7} + 0{,}1610 = 0{,}4408 \cdot 0{,}59 + 0{,}1146 \cdot 1{,}0077^{t} + A$$

und es folgt aus derselben t = — 97°,4, ein Resultat, welches dem theoretischen Werthe Fourier's (— 60°) näher kommt, als die von Pouillet gegebene Zahl (— 142°).

Danach berechnet sich die an der Grenze der Atmosphäre von dem Quadratcentimeter aus dem Himmelsraum aufgenommene Wärmemenge = 0,2429, die von der Sonne aufgenommene ist = 0,4408. — Die Temperaturmaxima am Aequator berechnen sich = 48° bis 50°, was mit der Beob-

achtung übereinstimmt. Wenn man nach den Beobachtungen die Curve construirt, welche die Abnahme der Temperatur mit abnehmendem atmosphärischem Drucke darstellt, findet man, dafs für gleiche Druckdifferenzen die Temperaturunterschiede in sehr regelmäfsiger Weise bei abnehmendem Drucke wachsen. Nimmt man an, das Gesetz gelte bis zum Drucke Null, so findet man für die Grenze der Atmosphäre die Temperatur — 100°, was mit dem oben berechneten Werthe gut übereinstimmt. Temperatur des Himmelsraumes.

Secchi (1) hat am 29. März 1853 neue Messungen über die Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe (2) angestellt und dabei folgende Resultate erhalten (der Ruhepunkt der Nadel entsprach — 1°,7, was den folgenden Zahlen zuzufügen ist) : Sonnenwärme.

	Erste Messung	Zweite Messung
Am Rand neben dem oberen nicht sichtbaren Pole :	+ 5°,5	+ 5°,8
Ein Vierteldurchmesser über dem Mittelpunkt :	+ 7°,8	+ 7°,9
Mittelpunkt	+ 8°,5	+ 8°,4
Ein Vierteldurchmesser unter dem Mittelpunkt	+ 7°,3	+ 7°,4
Am unteren Rand, nahe am Pole	+ 4°,8	+ 5°,1

Diese Beobachtungen, sowie die an den Endpunkten zweier Sehnen, welche parallel mit der täglichen Bewegung durch die Endpunkte des Sonnenäquators gezogen waren, bestätigten die Resultate früherer Messungen. Am Schlusse seiner Mittheilung spricht sich Secchi über einige Schlüsse Volpicelli's (3) aus seinen Beobachtungen aus, indem er sie zum Theil für unrichtig, zum Theil mindestens für verfrüht erklärt.

Althans (4) publicirt eine Anzahl directer Messungen der Sonnenwärme, welche er mit einem Pouillet'schen Pyrheliometer von 100 Gramm Wassercapacität und 25 Quadratcentimeter Bestrahlungsfläche, ferner mit einem von ihm selbst angefertigten zweiten Pyrheliometer angestellt, womit in einem vergröfserten Sonnenbilde von 32 Milli-

(1) Compt. rend. XXXVI, 659; Instit. 1853, 132. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1852, 68. — (3) Ebendaselbst, 73. — (4) Pogg. Ann. XC, 544.

Sonnenwärme.

meter Durchmesser an jedem Punkte der uns zugekehrten Sonnenoberfläche die relative Wärme gemessen werden konnte. Die wesentlichen Theile des letzteren Instrumentes sind zunächst eine Objectivlinse, welche ein Sonnenbildchen entwirft, und eine Mikroscoplinse, welche es achtfach im Durchmesser vergröfsert. Das Bild fällt auf eine transparente Scheibe aus drei Bogen Zeichenpapier, welche durch wiederholtes Tränken in gesättigter Alaunlösung atherman gemacht ist. Es sind auf dieser Scheibe sechszehn concentrische Kreise in je 2 Millimeter Abstand gezogen, und auf zwei sich rechtwinklig kreuzenden Durchmessern in verschiedenem Abstand vom Mittelpunkt und in diesem selbst kreisförmige Löcher von 2^{mm} Durchmesser angebracht, welche mit Stöpfchen verschlossen werden können. Soll eine Stelle der Sonnenscheibe auf ihre Wärme untersucht werden, so wird das dieser Stelle entsprechende Loch der transparenten Scheibe geöffnet, und es fällt dann ein cylindrisches Strahlenbüschel auf eine berufste Thermometerkugel, welche durch Schirme und Umhüllungen gegen jede sonstige Einwirkung der Sonnenwärme geschützt ist.

Mit dem ersten Pyrheliometer fand Althans innerhalb 10 Minuten eine Erwärmung von $9^{o},437$, wobei der mittlere Werth der bei senkrechtem Durchgang durch die Atmosphäre erfolgenden Absorption $= 1^{o},9$ bereits hinzugerechnet ist. Es beträgt diese Absorption hiernach sehr nahe 0,2 der einfallenden Wärme.

Die Resultate, welche Althans bei seinen Messungen der Lichtintensität mit zwei übereinander geschobenen dunkelen Glaskeilen erhielt, übergehen wir hier, da sie keine sichern Schlüsse zulassen. — Ebenso müssen wir bezüglich der zahlreichen Ableitungen, welche Althans aus dem angeführten Beobachtungsresultat in Bezug auf die Erwärmung der Erde und des Mondes macht, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Die Messungen von Althans über die Vertheilung der Sonnenwärme auf der Oberfläche dieses Himmelskörpers

sind noch zu keinem Abschlufs gediehen, und wir verschieben nähere Mittheilung bis zu der Zeit, wo die versprochenen weiteren Publicationen erfolgt sein werden. Nur das bemerken wir noch, dafs Althans aus seinen Messungen Veranlassung erhielt zur bildlichen Darstellung einer dem Sonnenkörper voreilend rotirenden Sonnenatmosphäre. Sie soll in etwa 10 bis 20 Sonnenradien Höhe über der leuchtenden Oberfläche ihre gröfste, nach Unten wie nach Oben aber eine geringere Dichte haben. Sonnenwärme.

Nervander (1) hatte aus Beobachtungen zu Inspruck und Paris, Carlini (2) aus Beobachtungen zu Mailand eine mit der Rotation der Sonne zusammenhängende ungleiche erwärmende Kraft derselben nachgewiesen, aus welchen sich folgende Unterschiede zwischen dem Maximum und Minimum ergaben :

Inspruсker Beobachtungen	1777 bis 1828	0°,600 C.
Pariser „	1816 „ 1839	0°,604 „
Mailänder „	1835 „ 1844	0°,712 „

d'Arrest (3) hat nun eine ähnliche Rechnung auf Königsberger und Berliner Beobachtungen angewendet, und während die nahe Uebereinstimmung des Resultates der ersteren mit dem Carlini's ihn überraschte, ergab sich doch aus den Berliner Beobachtungen, dafs diese eine zufällige, theilweise wohl durch die ganz gleichartige Behandlungsweise der Beobachtungen herbeigeführte war. d'Arrest fand nämlich :

Aus den Königsberger Beobachtungen	1827 bis 1837	0°,712
Aus den Berliner „	1836 „ 1846	1°,291

als Unterschied der gröfsten und kleinsten Mittagswärme.

Dafs das Steinsalz alle Arten der Wärme, dunkle wie leuchtende, gleich vollständig durchlasse, und dafs von den auf diesen Körper treffenden Wärmestrahlen nur der zurückgeworfene Antheil, = 0,077, für den Durchgang ver- Diathermasie des Steinsalzes.

(1) Petersb. Acad. Bull. III, Nr. 49. — (2) Giornale dell' J. R. Istituto Lombardo, VI, 448, Milano 1846. — (3) Berichte der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig, 1853, II, 79; Astronomische Nachrichten XXXVII, 268 (Nr. 879).

Diathermasie des Steinsalzes.

loren gehe, ist eine These, welche Melloni an die Spitze seiner Untersuchungen über Wärmestrahlung gestellt hat. Provostaye und Desains (1) glauben durch wiederholte Versuche an 11 verschiedenen Steinsalzplatten gefunden zu haben, dafs das Steinsalz dunkle Wärmestrahlen in etwas geringerer Menge durchläfst, als leuchtende; ferner dafs dieser Körper ein Ausstrahlungsvermögen für eben jene dunkeln Wärmestrahlen besitzt, welches, wie diefs bei allen andern Substanzen der Fall ist, dem Absorptionsvermögen genau gleich kommt.

Die genannten Forscher wandten als Wärmequellen eine Locatelli'sche Lampe und einen mit Oel gefüllten, nur wenig über 100° erwärmten Würfel von Kupferblech an. Im Mittel aus vielen Versuchen, welche bei den verschiedenen Steinsalzplatten etwas von einander abwichen, ergaben sich folgende Werthe :

	Lampenwärme		Wärme von 105°	
	Ablenkung	Verhältn.	Ablenkung	Verhältn.
Directe Strahlung	17,7	0,90	17,5	0,836
Strahlung durch die Platte	15,9		14,55	

Um das gefundene Resultat auf eine neue Probe zu stellen und zugleich das entsprechende Emissionsvermögen des Steinsalzes für dunkele Wärme zu erfahren, überzogen Provostaye und Desains eine Seitenfläche des Würfels mit schwarzem Papier und legten fest auf dasselbe nebeneinander zwei gleich grofse Platten von Spiegelglas und von Steinsalz. Die Strahlungen der freien Papierfläche, der Glasplatte und Steinsalzplatte verhielten sich wie 100 : 90 : 94. Da das Steinsalz nur 83,5 pC. der Wärme durchläfst, so mufs es 10,5 pC. selbstständig ausgestrahlt haben. Wurden die Platten auf eine Platinfläche anstatt auf schwarzes Papier aufgelegt, so verhielten sich die Strahlungen von Glas und Steinsalz wie 90 : 30. Dem kleineren Ausstrahlungsvermögen des Platins konnte das Steinsalz

(1) Compt. rend. XXXVI, 84 u. 1078; Instit. 1853, 12 u. 305; Arch. ph. nat. XXII, 156; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 208.

nicht wesentlich zu Hülfe kommen, während das durch Berührung erwärmte Glas sein höheres Emissionsvermögen geltend machte. Diathermasie des Steinsalzes.

Um alle in dem vorhergehenden Versuch von dem Steinsalz nach der Thermosäule gehende Wärme in eine Formel zu fassen, mufs man bedenken, dafs zu der vom Platin ausgehenden Wärme, welche entweder direct oder nach einer oder mehreren Reflexionen aus der Steinsalzplatte tritt, diejenige zuzurechnen ist, welche das Steinsalz stelbstständig nach der Thermosäule strahlt, und endlich diejenige, welche es gegen das Platin strahlt, welche von diesem aber zurückgeworfen wird. Es sei ϱ der vom Steinsalz reflectirte, e der von ihm ausgesendete, t der von ihm durchgelassene Wärmeantheil, R das Reflexionsvermögen der Platinfläche, so ist die ganze vom Steinsalz nach der Thermosäule gehende Wärmemenge Q:

$$Q = \frac{(1-R)t}{t-\varrho R} + e + \frac{eRt}{1-\varrho R}.$$

Da aber $(1-R)$ oder das Emissionsvermögen des Platins $= 12$, $\varrho = 7$, $t = 83{,}5$, so erhält man $Q = 29{,}4$, was sehr nahe mit 30, dem Resultate des Versuchs, übereinstimmt. — Wenn die Fläche des Würfels mit pulverförmigem Silber oder geschlagener Silberfolie überzogen wurde, war die Uebereinstimmung des Versuchs mit der Rechnung eine eben so gute. Dafs eine Kienrufsschichte nicht eine ganz gleich gute Uebereinstimmung gab, erklären die genannten Forscher daraus, dafs zwischen ihr und den diathermanen Platten keine Luftschicht mehr angenommen werden konnte, wie die Rechnung doch voraussetzt. Zudem waren die Versuche der schlechten Leitfähigkeit des Kienrufses wegen unsicher.

Melloni (1) hält seinen Satz der gleichen Durchgangsfähigkeit des Steinsalzes für dunkele wie leuchtende

(1) Compt. rend. XXXVI, 709; Instit. 1853, 138; Arch. ph. nat. XXIII, 77; Berl. Acad. Ber. 1853, 227; Pogg. Ann. LXXXIX, 84.

Diathermanie des Steinsalzes.

Wärmestrahlen fest und glaubt, daſs der aus vorstehend beschriebenen Versuchen sich ergebende Unterschied das Resultat verschiedener Fehlerquellen sei. Er setzt voraus, daſs Provostaye und Desains den Würfel, welcher die dunkelen Wärmestrahlen aussendete, der Thermosäule so weit nähern muſsten, daſs die wirksamen Strahlen unter gröſsern Winkeln als 12° das Steinsalz durchdrangen. Bei dieser Grenze der Incidenz aber, bemerkt Melloni, wachse das Reflexionsvermögen des Steinsalzes merklich genug, um jenen Unterschied, welchen Provostaye und Desains der Diathermasie zugeschrieben, veranlassen zu können. Er hält es für nöthig, um unter möglichst gleichartigen Umständen arbeiten zu können, nur Wärmequellen von nicht allzu verschiedener Temperatur, z. B. den Kupferwürfel mit einem auf 250° erhitzten Kupferblech, und dieses dann mit der Lampe zu vergleichen. Auch die unvollkommene Graduirung des Thermomultiplicators gebe leicht zu Täuschungen Veranlassung. Provostaye und Desains bemerkten schon in der zweiten der oben citirten Abhandlungen, daſs keine der von Melloni gemachten Bemerkungen auf ihre Versuche anwendbar sei oder deren Resultat im Geringsten ändern könne. Auf die weiter sich fortspinnende Discussion zwischen Melloni (1) einerseits und den beiden andern genannten Physikern (2) andererseits gehen wir nicht ein, da diese zu wenig Thatsächliches enthält. Nur die Versuche führen wir noch an, welche Provostaye und Desains (3) über die Reflexion der Wärme an Steinsalz und Glas unter verschiedenen Incidenzen angestellt haben. Sie fanden, daſs das Steinsalz unter allen Einfallwinkeln, welche kleiner sind als 30°, etwa 8 bis 9 pC. der einfallenden Wärme zurückwirft. Bei der Incidenz von 25° fanden sie die Durchgangsfähig-

(1) Compt. rend. XXXVII, 293. 599; Instit. 1853, 358. — (2) Compt. rend. XXXVII, 669. — (3) Compt. rend. XXXVII, 168; Instit. 1853, 271; Pogg. Ann. XC, 628; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 204.

keit des Steinsalzes für leuchtende Wärme zu 91, für dunkele Wärme zu 83 pC., so dafs die letztere Zahl auf ein Absorptionsvermögen von 8 bis 9 pC. schliefsen läfst. Diathermasie des Steinsalzes.

Bei der Untersuchung der Reflexionsfähigkeit des Glases wendeten Provostaye und Desains als Wärmequellen abwechselnd einen mit Oel gefüllten Würfel von 180° und ein auf 250° erhitztes Kupferblech an. Sie fanden :

Einfallwinkel	Reflectirte Wärme	Berechnetes Emissionsvermögen	Durch den Versuch (1) gefundenes Emissionsvermögen
0° } 25° }	0,10	0,90	0,90
60°	0,16	0,84	0,84
70°	0,25	0,75	0,75
75°	0,32	0,68	0,65

Um die Reflexionswerthe durch die bekannten Fresnel'schen Formeln wieder zu geben, mufs man den Brechungscoëfficient der Wärmestrahlen von 200° Temperatur im Glase = 1,95 annehmen, während doch andererseits zahlreiche Analogieen und directe Versuche dafür sprechen, dafs die dunkeln Wärmestrahlen weniger brechbar sind, als die leuchtenden.

Die Versuche von Provostaye und Desains scheinen für Zantedeschi (2) Veranlassung gewesen zu sein, mit einer Arbeit hervorzutreten, worin er die ganze Lehre Melloni's von der Thermochrose widerlegt und innere Widersprüche derselben nachgewiesen zu haben glaubt.

Auf eine Discussion, welche sich zwischen Clausius (3) und Helmholtz über einige Stellen aus des letzteren Schrift : »Die Erhaltung der Kraft« entsponnen hat, kommen wir im nächsten Bericht zurück. Bewegungslehre. Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 358. — (2) Separatabdruck unter dem Titel : La Termocrosi di Melloni dimostrata insussistente, e l'autore in opposizione con sè stesso. Ricerche del professore Fr. Zantedeschi. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 568; XCI, 241. 601.

Gesetz der Kraft-umwandlung.

Rankine (1) hat ein allgemeines Gesetz für die Umwandlung der Kraft in mathematischem Ausdruck aufgestellt. Er unterscheidet bei diesen Betrachtungen *wirkende* Kraft *(actual energy)* von *wirksamer* Kraft *(potential energy)*, indem er erstere definirt als eine mefsbare, übertragbare und umwandelbare Einwirkung auf die Materie, vermöge welcher dieselbe ihren Zustand in einer oder in mehreren Beziehungen ändert, während gleichzeitig wirkende Kraft verschwindet und ersetzt wird durch wirksame Kraft, welche ihrerseits durch den Betrag, bis zu welchem der Zustand der Materie geändert und Widerstände dabei überwunden wurden, gemessen wird. Erfolgt diese Zustandsänderung in genau umgekehrtem Sinne, so tritt an der Stelle der wirksamen Kraft die vorher verschwundene Menge wirkender Kraft wieder auf. — Bezeichnet V einen mefsbaren Zustand der Substanz, dessen Gröfse mit derjenigen der wirksamen Kraft U zunimmt, bezeichnet ferner Q die Menge der in der betrachteten Substanz wirkenden Kraft, so findet Rankine als algebraische Summe der wirkenden und wirksamen Kraft, welche bei dem Uebergang der Substanz von dem Zustand V in einen andern V + d V und bei einer Aenderung von Q in Q + d Q gewonnen werden, den Ausdruck

$$d\Psi = d.\left\{\Sigma(Q) + \Sigma(f(Q)) + \Sigma\Sigma\left(Q\frac{d}{dQ}\int\frac{dU}{dV}dV\right) - \Sigma\left(\int\frac{dU}{dV}dV\right)\right\} \quad (1)$$

worin sich die Summenzeichen auf die in beliebiger Zahl vorhandenen wirkenden Kräfte beziehen. Rankine nennt diese Gleichung den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der Umwandlung von wirkender und wirksamer Kraft. Eine der wichtigsten Schlufsfolgerungen aus der gedachten Gleichung ist folgende. Denkt man sich die wirkende Kraft in einer Substanz auf einer constanten Höhe Q_1 erhalten, ferner eine Menge H_1 wirkender Kraft zugeführt, welche sogleich, indem sie den Zustand der Substanz ändert, in wirksame

(1) Phil. Mag. [4] V, 106.

Gesetz der Kraft-umwandlung.

Kraft umgesetzt wird; wird dann durch eine ähnliche Umwandlung Q_1 auf den kleineren Werth Q_2 herabgebracht, ohne dafs dabei Mittheilung von oder nach Aufsen stattfindet; wird endlich, indem der Vorrath Q_2 wirkender Kraft constant erhalten wird, die Rückwärtsverwandlung in den anfänglichen Zustand vorgenommen, indem dabei die Kraftmenge H_2 aus dem wirksamen in den wirkenden Zustand übergeführt und nach Aufsen abgegeben wird: so hat man $\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ (2). In Anwendung auf die Wärme bedeutet Q die in einem Körper enthaltene Wärmemenge, gemessen durch eine äquivalente Menge mechanischer Kraft, V das Volum des Körpers, P das Ausdehnungsbestreben bezogen auf die Flächeneinheit und ausgedrückt in der Gewichtseinheit. Alsdann ist $dU = P\,dV$ die wirksame Kraft, welche durch eine kleine Ausdehnung dV entwickelt wird, und es wird zur Entwickelung dieser Kraft eine Wärmemenge: $Q\,\frac{dP}{dQ}\,.\,dV$ verwendet. Wäre die Expansivkraft der ganzen vorhandenen Wärmemenge einfach proportional, so würde die bei der Ausdehnung verschwindende Wärme ein genaues Aequivalent der dabei geleisteten Arbeit sein. In allen bekannten Substanzen aber, selbst bei den Gasen, findet diefs nicht in aller Strenge statt, und die Differenz $(Q\,\frac{dP}{dQ} - P)\,dV$ drückt die Arbeit aus, welche zur Ueberwindung der Cohäsion verwendet wird, vermindert um diejenige Arbeit, welche der Körper vermöge der Elasticität leistet, die er unabhängig von der ihm inwohnenden Wärme besitzt. Mit Hülfe der Versuchsresultate von Joule und Thomson und von Regnault findet Rankine, dafs der absolute Nullpunkt der Wärme etwa 2°,1 C. über dem absoluten Nullpunkt (272°,5) des vollkommenen Gasthermometers liegt.

Die Gleichung (2) drückt in Anwendung auf die thermodynamischen Maschinen das Verhältnifs der in nützliche

Gesetz der Kraft-umwandlung. Arbeit umgesetzten Wärme zur ganzen aufgenommenen Wärmemenge aus. Nimmt man an, dafs in allen Körpern die totale Wärmemenge eine gleiche Beziehung zur Temperatur hat, so führt die Gleichung (2) unmittelbar zu Carnot's Gesetz in der Weise, wie es von Clausius und Thomson modificirt wurde. Indem Rankine noch die Hypothese hinzunimmt, dafs die Expansivkraft der Wärme auf einer Wirbelbewegung der Molecularatmosphären (1) beruhe, gelangt er zu dem Schlusse, dafs die in einem Körper enthaltene Wärmemenge einfach der vom absoluten Nullpunkt an gemessenen Temperatur proportional ist.

Auch auf die strömende Electricität wendet Rankine seine Gleichungen an. Er bemerkt, dafs die wirkende Kraft, wenn der Strom nicht Induction, Magnetismus oder chemische Zersetzung hervorbringt, alle in Erzeugung von Wärme aufgewendet wird, daher dem Product aus der electromotorischen Kraft E und der Quantität u des Stromes gleich ist, also $Q = E \,.\, u$. Die erzeugte Wärme H kann aber auch, wenn man bedenkt, dafs nach dem Ohm'schen Gesetz $u = \frac{E}{R}$, gleich Ru^2 gesetzt werden. Ist z die Menge der vom Strome in der Zeiteinheit bewirkten Zersetzung, k ein specifischer Coëfficient, so ist auch $u = kz$, also $Q = E \,.\, k \,.\, z$; die wirkende electrische Kraft eines Stromes ist danach das Aequivalent der durch den Strom aufgehobenen chemischen Kraft.

Bezüglich magnetischer Wirkung des electrischen Stroms denkt sich Rankine einen Hufeisenmagneten von weichem Eisen, umgeben von einer Spirale, worin ein Strom mit der wirkenden Kraft $Q = E \,.\, u = R \,.\, u^2$ kreist; den Anker in der Entfernung x angenommen, ist die gegenseitige Anziehung $P \,.\, \varphi(x)$, wenn P die in wirksame magnetische Kraft umgesetzte Stromkraft bezeichnet.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 49.

Gesetz der Kraftumwandlung.

Um das allgemeine Gesetz auf die mechanische Wirkung electrochemischer Kraft anzuwenden, denkt sich Rankine die Aufnahme und Abgabe wirkender Kraft, welche in der That gleichzeitig erfolgen, abwechselnd in aufeinander folgenden Zeitmomenten eintretend. Ist Q_1 die Kraft der chemischen Thätigkeit der Batterie in der Zeiteinheit, Q_2 die Kraft der in der Zeiteinheit entwickelten Wärme, so ist $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{E - R \cdot u}{E}$ **(3)** der Antheil der entwickelten Kraft, welcher in Arbeit umgesetzt wird. — Nimmt man den Widerstand des Stromes in der electromagnetischen Maschine gleich grofs an, gleichgültig, ob diese Maschine Arbeit verrichtet oder nicht, und ist u_0 die Stromquantität, während die Maschine nicht arbeitet, so ist $E = R \cdot u_0$ und die Gleichung **(3)** verwandelt sich in $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{u_0 - u}{u_0}$, d. h. in den nämlichen Ausdruck, welchen Joule (1) entwickelt hat.

Wenn $P v$ der mittlere Werth der von der Magnetkraft verrichteten Arbeit ist, so erhält man, da P dem Quadrat der Stromstärke proportional, also $= m \cdot u^2$ ist, $P \cdot v = m \cdot v \cdot u^2$ als die in der Zeiteinheit in Arbeit umgesetzte electrische Kraft. Hierzu den in Wärme verwandelten Antheil $R u^2$ zugefügt, führt zu der Gleichung $E \cdot u = (R + m v) u^2$, und hieraus ergiebt sich die mittlere Stromkraft : $u = \frac{E}{R + m v}$, was, in die Gleichung **(3)** eingesetzt, zu der Relation $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{R}{R + m v}$ führt.

Diese Relation sagt, dafs das Verhältnifs der in Arbeit umgesetzten Kraft zur ganzen entwickelten Kraft sich der Einheit um so mehr nähert, je gröfser die Geschwindigkeit v wird.

Messung von Geschwindigkeiten.

Boucheporn (2) hat die Anwendung des Pendels zur Messung von Geschwindigkeiten (von Eisenbahnzügen,

(1) Vgl. diesen Bericht, S. 48. — (2) Compt. rend. XXXVI, 831; Instit. 1853, 156.

Messung von Geschwindigkeiten.

Seeschiffen etc.) vorgeschlagen, indem er von der Ansicht ausgeht, dafs dasselbe bei Translationsbewegung des Aufhängepunkts nicht mehr gleichweite Oscillationen zu beiden Seiten einer verticalen Ruhelage vollende, sondern die Verbindungslinie des Aufhängepunktes mit der Mitte seiner Schwingungsbahn um so mehr aus der Verticalen abweiche, je gröfser die Translationsbewegung sei.

A. Poppe (1) hat die Gründe entwickelt, aus welchen nach seiner Ansicht das von Wheatstone erfundene und von Hipp verbesserte electromagnetische Chronoscop bei der Messung der Geschwindigkeit von Geschossen zu kleine Resultate liefert, und hat Verbesserungen vorgeschlagen, welche diesem Uebelstande möglichst abhelfen sollen. Insbesondere soll das Trägheitsmoment der Fangplatte vermindert und ihre Bewegung unabhängig von dem wechselnden Hebelarm der Stofskraft gemacht werden.

Bewegung ohne Kraft.

Boucheporn (2) hat aus seinen Ansichten über die Ursachen der Bewegung der Himmelskörper (3), welche heutzutage wohl von Wenigen getheilt werden, einige mathematische Gesetze über die Massen und Geschwindigkeiten der Planeten und ihre Abstände von der Sonne, über die Intensität der Anziehungskraft auf ihrer Oberfläche abgeleitet, ferner hat er die Bewegung der Planeten in einer schmalen Zone, die synchronische Rotation der Satelliten, die Theorie der Fluth mit jenen Ansichten in Verbindung zu bringen versucht.

Umwandlung geradeliniger Bewegung in kreisförmige.

Sarrut (4) hat Einrichtungen vorgeschlagen, mittelst deren geradelinig hin- und hergehende Bewegung in kreisförmige verwandelt werden soll. Ohne auf das Detail dieser Vorschläge hier näher einzugehen, bemerken wir nur, dafs nach dem günstigen, der franz. Academie von Poncelet (5) erstatteten Bericht, die Erfindungen Sarrut's

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1852 bis 1853, S. 31. — (2) Compt. rend. XXXVI, 533. — (3) Jahresber. f. 1849, 52. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1036; Instit. 1853, 217. — (5) Compt. rend. XXXVI, 1125; Instit. 1853, 228.

die letzten Mängel beseitigen, welche dem so sinnreichen Parallelogramm Watt's noch anklebten.

Theorie der Rotationsbewegung.

Poinsot (1) hat unter dem Titel: »Theorie rollender Kreiskegel« eine Arbeit publicirt, worin er als allgemeinste Aufgabe das Kräftepaar sucht, welches die Bewegung eines festen Körpers von beliebiger Form und Beschaffenheit, aber zwei gleichen Axen der Trägheit, um einen auf seiner dritten Axe gewählten Punkt hervorzubringen vermag.

Centrifugalkraft.

Resal (2) hat eine Untersuchung über Centrifugalkräfte publicirt, welche zu einer Discussion zwischen Quet (3) und Resal (4) Veranlassung gegeben hat.

Schwungkraft.

Schellbach (5) hat berechnet, dafs wenn man an der verticalen Axe einer Schwungmaschine einen gewichtslosen, unten mit einem schweren Punkt versehenen Faden, ein anderesmal dagegen eine eben so lange gleichmäfsig schwere Linie herabhängen läfst und beide Mal gleiche Winkelgeschwindigkeit anwendet, die durch die Schwungkraft verursachte Abweichung aus der Verticalen im letzteren Falle so viel geringer ist, als im ersteren, dafs die Projectionen auf die Senkrechte sich verhalten wie 3 : 2. Er empfiehlt diesen Versuch als eine Controlle der Theorie für physikalische Vorlesungen.

Rotationsmaschine.

Plücker (6) berichtet über eine von Fessel construirte Rotationsmaschine, mittelst welcher man ähnlich wie an dem Bohnenberger'schen Maschinchen das Beharrungsvermögen einer vollkommen freien Rotationsaxe, sowie das Aufhören dieses Beharrens, wenn die Bewegung nach einer der drei Axen gehindert wird, und endlich die Thatsache beobachten kann, dafs eine gegen einen frei rotirenden Körper gerichtete Kraft zunächst eine Bewegung

(1) Journ. des mathém. pures et appliquées de Liouville, XVIII, 41; in kurzer Anzeige Compt. rend. XXXVI, 1027; Instit. 1853, 206. — (2) Compt. rend. XXXVI, 204 u. 437; Instit. 1853, 35. — (3) Compt. rend. XXXVI, 550. — (4) Compt. rend. XXXVI, 601; vgl. Jahresber. f. 1852, 103. — (5) Pogg. Ann. XC, 472. — (6) Pogg. Ann. XC, 174.

Rotationsmaschine.

rechtwinkelig gegen ihre eigene Richtung einleitet (1). Der Fessel'sche Apparat besteht aus einer runden Messingscheibe, deren Hauptmasse in dem verstärkten Rande concentrirt ist, deren stählerne Axe mit Spitzen in einem Messingringe läuft. Dieser Ring hat in der Verlängerung der Stahlaxe ein Charnier, mittelst dessen er um eine horizontale, senkrecht gegen seine Ebene gerichteten Axe sich auf- und abwärts bewegen kann. Diese letztere Axe endlich wird von dem oben umgebogenen Ende eines verticalen Eisenstiftes getragen, der sich in einer verticalen Hülse frei drehen kann. Wird die Stahlaxe der inneren Scheibe durch einen abgewickelten Faden in rasche Rotation versetzt, so scheint die Scheibe sammt dem umgebenden Ringe nicht mehr der Schwere zu gehorchen und das System dreht sich, nachdem es nur im Anfang kaum merklich herabgesunken, um den verticalen Eisenstift in einer der Rotation der Messingscheibe entgegengesetzten Richtung. An einem etwas modificirten Apparate beobachtete Plücker, dafs, wenn die Drehung der Scheibe allmälig abnahm, die horizontale Drehung des Systems zunahm. Wurde die zweite Bewegung durch eine äufsere Kraft beschleunigt, so schien der Ring leichter zu werden, indem er in die Höhe ging; bei einer Verzögerung jener Bewegung senkte er sich mehr. Auch das umgekehrte Phänomen der Zunahme oder Abnahme der horizontalen Drehungsgeschwindigkeit in Folge einer Verminderung oder Vermehrung der Schwerkraft wufste Plücker darzustellen, indem er die innere Scheibe von Eisen machen liefs und einen Magneten zu Hülfe nahm. — Von Poggendorf (2) ist eine populäre Erklärung der hier beschriebenen Bewegungsphänomene gegeben worden.

Neue Anwendung der Fallmaschine.

Ein im luftleeren Raume frei fallender Körper übt während des Falles keinen Druck aus. Wird ein Körper von dem Gewicht P mit der Geschwindigkeit v auf- oder abwärts bewegt, so ist während dieser Bewegung der Druck P,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 89 u. 90. — (2) Pogg. Ann. XC, 348.

welchen der Körper im ruhenden Zustand auf die Unterlage, oder der Zug, welchen er, an einem Seile hängend, ausübt, verwandelt in P $\left(\frac{g\,t \pm v}{g\,t}\right)$, wo das Zeichen + für die aufwärtsgehende, — für die abwärtsgehende Bewegung anzuwenden ist. Ist die Geschwindigkeit v eine gleichförmig beschleunigte, so dafs $v = c\,.\,t$ gesetzt werden kann, so verwandelt sich der obige Ausdruck für den Druck in P $\left(\frac{g \pm c}{g}\right)$. Das Gewicht des Körpers ist also in diesem Falle, welcher gerade derjenige der Fallmaschine ist, während der ganzen Bewegung in constantem Verhältnifs vergröfsert oder verringert. Nach diesen einleitenden Bemerkungen beschreibt Poggendorff (1) die neue Vorrichtung, welche er mit der Atwood'schen Fallmaschine verbunden, um jene Druckveränderungen durch das Experiment zeigen zu können. Eine Art Wage, bestehend aus zwei parallelen, auf einer gemeinschaftlichen Axe ruhenden Balken, trägt drei einander ganz gleiche, leicht bewegliche Rollen, in gerader Linie nebeneinander, eine in der Mitte und zwei in gleichem Abstand auf beiden Seiten. Der eine Arm des Doppelbalkens ist aufserdem mit einer Theilung und einem Laufgewicht versehen. Neue Anwendung der Fallmaschine.

Wenn man um die mittlere und eine der seitlichen Rollen eine Schnur schlingt und sie auf der Seite der letzteren Rolle mit einem Gewicht belastet, welches durch das Laufgewicht im Gleichgewicht gehalten wird, so gewahrt man, dafs dieses Gleichgewicht in dem einen oder andern Sinne gestört wird, je nachdem man das an dem Faden befestigte Gewicht aufwärts zieht oder abwärts sinken läfst.

Schlägt man über eine der Endrollen eine Schnur mit zwei ungleichen Gewichten P und Q und äquilibrirt das ganze System durch das auf der andern Seite der Wage befindliche Laufgewicht, während vorerst die Bewegung

(1) Berl. Acad. Ber. 1853, 627; Pogg. Ann. XCII, 179.

Neue Anwendung der Fallmaschine.

dadurch gehemmt ist, dafs P mittelst eines Coconfadens am Ende des Balkens festhängt, so beobachtet man, sobald man den Seidefaden durchbrennt und die Bewegung beginnt, ein Leichterwerden des ganzen Systems. Der Arm, woran die Schnur läuft, müfste während der Bewegung noch mit dem Gewichte $a = (P - Q) \frac{v}{g t}$ belastet sein, wenn das Gleichgewicht fortdauern sollte.

Wären die Rollen ohne Masse und Reibung, so müfste der Druck der Gewichte P und Q während der Bewegung gleich sein, also der Wagebalken, wenn die Schnur über die beiden Endrollen ginge, während der Bewegung horizontal gerichtet sein. In der That aber neigt er sich immer nach der Seite des gröfsern Gewichts. Poggendorff zeigt, wie man aus dem Gewichtsüberschufs, welcher mittelst des Laufgewichts gemessen werden kann, die Summe der Trägheits- und Reibungswiderstände der Rollen ableiten könne.

Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper. Widerstand von Baumaterialien.

A. Morin (1) theilt die Hauptresultate einer Arbeit über den Widerstand von Baumaterialien (Holz, Eisen, Stein) mit, welche er überdiefs ausführlich in einem besonderen Werke (2) publicirt hat. Wir erwähnen hier nur Einiges, welches als Morin eigenthümlich und neu zu betrachten ist. Hodgkinson hat darauf aufmerksam gemacht, dafs *jede* Dehnung und Zusammendrückung von Gufs- und Schmiedeeisen aus einer dauernden und einer elastischen Veränderung der Länge bestehe. Morin bemerkt, dafs bei den genannten Körpern und selbst bei Belastungen, die weit über die Grenze hinausgehen, welche die Vorsicht noch anzuwenden erlaubt, die dauernden Veränderungen nur wenige Hunderttausendtel betragen und für die Praxis ohne Bedeutung seien. — So lange die Längenänderungen den angewandten Kräften proportional sind, ist der Wider-

(1) Compt. rend. XXXVI, 284; Instit. 1853, 57. — (2) Résistance des matériaux, Paris 1853.

stand des Gufs- und Schmiedeeisens gegen Zusammendrückung sehr nahe eben so grofs, als der Widerstand dieser Materialien gegen Dehnung. Aufserhalb der gedachten Grenzen aber verhält es sich anders, und der Widerstand namentlich des Gufseisens wird fünf bis sechsmal gröfser gegen das Brechen durch Zusammendrückung, als gegen das Brechen durch Ziehen. — Morin hat den Satz der Theorie, dafs die nämliche Belastung, gleichmäfsig über einen an zwei Punkten unterstützten festen Körper vertheilt, nur ⅝ derjenigen Biegung hervorbringt, welchen dieselbe Last, in der Mitte zwischen den zwei Stützpunkten angebracht, erzeugt, welchen Dupin für Holzmaterialien experimentell bestätigt hatte, auch an schmiedeeisernen Balken bestätigt gefunden. Allein diese, wie alle andern Consequenzen derselben Theorie, gelten nur innerhalb der Grenzen der Proportionalität zwischen Belastung und Formänderung. Morin nimmt mit Poncelet an, dafs diese Grenze in der Praxis niemals überschritten werden dürfe. Indessen erreichen die in der Praxis bis jetzt angenommenen Werthe nur den dritten Theil oder die Hälfte jenes Grenzwerthes. Nur für das Schmiedeeisen scheint man nach Morin einen etwas zu grofsen Werth angenommen zu haben, welcher nur auf kleine, mit grofser Vollkommenheit ausgeführte Baustücke anwendbar sein dürfte. Bezüglich der Biegung gelangte Morin zu folgendem Satz : Damit feste Körper von rechteckigem Querschnitt, an zwei Punkten unterstützt, oder an einem Punkt eingespannt, unter gleicher Belastung Biegungen annehmen, welche in gleichem Verhältnifs zur Spannweite (Länge zwischen den Unterstützungspunkten) stehen, mufs das Verhältnifs der Spannweite zum Querschnitte ein constantes sein.

Widerstand von Baumaterialien.

Saint-Venant (1) hat eine Abhandlung über die Torsion von Prismen publicirt, über welche Lamé (2) der

Elasticität fester Körper.

(1) Compt. rend. XXXVI, 1028; Instit. 1853, 94 u. 206. — (2) Compt. rend. XXXVII, 984; Instit. 1854, 14.

Elasticität fester Körper.

franz. Academie Bericht erstattet hat. Die Aufgaben der allgemeinen Theorie elastischer Körper sind allgemein und direct durch Differenzirungen lösbar, wenn die Verschiebungen gegeben und die Kräfte, welche dieselben hervorbringen, gesucht sind. Die umgekehrte Aufgabe, welche die Integration partieller Differenzialgleichungen erfordert, ist nur in wenigen speciellen Fällen gelöst. Saint-Venant hat, um die Theorie für die practische Anwendung etwas fruchtbarer zu machen, eine gemischte Methode angewendet, indem er einige der aufsen einwirkenden Kräfte, sowie einige Verschiebungen als gegeben betrachtet, so dafs keine die Kräfte der Analyse übersteigenden Integrationen nothwendig werden. — Für den Fall der ganz gleichförmigen Biegung eines Prisma's, wobei der seitliche Druck entweder Null oder constant und normal angenommen wurde, fand Saint-Venant die Resultate der Rechnung bezüglich der Formänderung eines Durchschnitts, und bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Moment der Kräfte, dem Krümmungshalbmesser der neutralen Faser und dem Trägheitsmoment des Querschnitts übereinstimmend mit dem Versuch an einem Parallelopiped aus Kautschouk und mit den früher schon bekannten Resultaten der Theorie. — Bei der Behandlung des Problems der Torsion eines Prisma's nimmt Saint-Venant an, dafs der seitliche Druck Null ist, oder doch keine Composante im Sinne der Kanten des Prisma's hat. Die Torsion selbst setzt er in der Art gesetzmäfsig voraus, dafs die Punkte, welche vorher in einer Parallelen zur Axe lagen, durch passende Rotation wieder in diese Lage zurückgeführt werden können. Es ergiebt sich für den Fall eines geraden elliptischen Cylinders, dafs die Longitudinalverschiebung einfach dem Product der beiden Transversalcoordinaten, multiplicirt mit einem constanten Coëfficienten, proportional ist; die ebenen Querschnitte rechtwinklig zur Axe verwandeln sich daher durch die Torsion in windschiefe Flächen, hyperbolische Paraboloïde, deren Scheitel in die Axe des Cylinders fällt. Während Cou-

lomb für die Torsion des kreisförmigen Cylinders, wobei er die Reaction der verschiedenen Punkte ihrem Abstand von der Axe proportional setzte, das Moment der äufseren Kräfte gleich fand dem Elasticitätscoëfficient multiplicirt mit der Torsion der Längeneinheit und dem Trägheitsmoment des Querschnitts um die Grundfläche, findet Saint-Venant für den elliptischen Cylinder, an der Stelle des letzten Factors, viermal das Product der Trägheitsmomente des Querschnitts in Beziehung auf seine beiden Axen, dividirt durch die Summe dieser Momente. Bei der Torsion des kreisförmigen Cylinders bleiben die Querschnitte eben, bei dem elliptischen Cylinder krümmen sie sich und die Neigung der Parallelfasern gegen die Querschnitte bleibt im Allgemeinen geringer, daher auch das Torsionsmoment in diesem Falle geringer ausfällt, als in jenem. Denn die Neigung des Faserelements gegen das Element der Querschnittsfläche (von Saint-Venant *glissement* genannt) ist ein Mafs der aufzuwendenden Torsionskraft. Der von Poncelet sogenannte *gefährliche Punkt* eines gewundenen Prisma's ist darum da zu suchen, wo jene Neigung am Gröfsten ist. Bei dem elliptischen Cylinder liegen sie nicht in den Endpunkten der grofsen, sondern in denjenigen der kleinen Axe.

Elasticität fester Körper.

In dem Fall eines Prima's mit rechteckigem Querschnitte lassen sich die Longitudinalverschiebungen und das Torsionsmoment nur durch transcendente Reihen ausdrücken. Saint-Venant hat die Zahlenwerthe dieser Reihen für verschiedene Verhältnisse der beiden Seiten der Grundfläche berechnet, er hat ferner die Longitudinalverschiebungen, die Neigungen der Elemente, die gefährlichen Punkte und die Bedingungen, dafs an denselben kein Bruch eintritt, bestimmt. Er hat Tafeln berechnet und die Resultate durch Zeichnungen und Modelle versinnlicht. — Aufser den genannten Aufgaben hat Saint-Venant die Torsion eines Prisma's mit vierseitiger krummliniger Basis, nämlich mit hohlen Seiten und scharfen Winkeln, ferner eines Prisma's

Elasticität fester Körper.

mit kreuzförmiger Basis, die vier Arme des Kreuzes mit abgerundeten Enden, behandelt. An den scharfen Kanten und hervorspringenden Rippen ist die Neigung der Fasern gegen die Querschnittselemente Null oder gering. Die gefährlichen Punkte fallen immer mit den Endpunkten der kleinsten Durchmesser zusammen.

Nimmt man das Product des Elasticitätscoëfficienten mit der Torsion der Längeneinheit und dem Trägheitsmoment der Grundfläche in Beziehung auf den Mittelpunkt für das Prisma mit kreisförmiger Basis = 100, so ist das Product für die quadratische Basis = 84, für eine vierseitig krummlinige Basis (Gleichung der Curve : $y^2+z^2-a(y^4-6y^2z^2+z^4)=1-a$, wo a zwischen $-\frac{1}{4}$ und $+\frac{1}{4}$ zu nehmen ist) = 78, für den vierseitig sternförmigen Querschnitt (Gleichung der die Rippen abrundenden Curve: $r^2-ar^4\cos 4\alpha+a'r^8\cos 8\alpha=1-a-a'$, worin $a=0{,}922$; $a'=\frac{1}{4}a$) = 54. Die letztere Form, welche der Biegung so erfolgreich widersteht, ist nach dem Vorhergehenden nicht stark gegen die Torsion.

Endlich hat Saint-Venant noch die Torsion von Prismen behandelt, deren Elasticität im Sinne der Länge eine andere ist, als senkrecht gegen diese Richtung, ferner die Torsion hohler Prismen und den Fall, in welchem auf die Prismen aufser der Torsion noch Ziehkräfte in longitudinalem und Druckkräfte in seitlichem Sinne wirken.

Lamé (1) hat folgende Aufgabe aus der Theorie der Elasticität fester Körper gelöst. Eine feste homogene Hülle ist von zwei sphärischen Flächen begrenzt; die Oberflächen sind der Einwirkung bekannter, von einem Punkt zum andern in Intensität und Richtung veränderlicher Kräfte unterworfen. Es sind die Molecularverschiebungen und Gestaltsänderungen, die Zusammenziehungen und Ausdehnungen zu bestimmen, sowie alle die elastischen Thätigkeiten,

(1) Compt. rend. XXXVII, 145; Instit. 1853, 270.

welche die aufsen einwirkenden Kräfte im Innern der Hülle hervorrufen. Lamé verbreitet sich in einer ausführlichen Auseinandersetzung über den Nutzen, welchen die Anwendung der Polarcoordinaten ihm in seinen Untersuchungen geleistet. Elasticität fester Körper.

Von Kirchhoff (1) ist eine neue Ableitung der Gleichungen des Gleichgewichts eines elastischen Körpers bei nicht unendlich kleinen Verschiebungen gegeben worden, und es ist derselbe zu den nämlichen Resultaten gelangt, wie früher Saint-Venant (2).

Elasticität der Metalle. Schon früher (3) ist einer Untersuchung erwähnt worden, welche Kupffer über Elasticität der Metalle angestellt hat. Es liegt jetzt eine ausführlichere Mittheilung (4) der Methoden, sowie der Resultate vor. Der genannte Physiker hat zunächst die Elasticität aus Transversalschwingungen herzuleiten gesucht, deren Menge er nicht indirect aus der Tonhöhe, sondern direct durch Zählen bestimmte, indem er sie durch am freien Ende des andererseits eingeklemmten Stabes angebrachte Gewichte hinlänglich verlangsamte. Um unabhängig von der Einwirkung der Schwere zu werden, liefs Kupffer, nach einer von Gaufs ihm angegebenen Idee, die Stäbe in verticaler Stellung schwingen, das einemal mit dem freien Ende nach Unten, wo die Schwere die Schwingungen beschleunigte, das anderemal mit dem freien Ende nach Oben, wo das Gegentheil stattfand. Auf die nähere Beschreibung der von Kupffer angewendeten, sehr vollkommenen Apparate und Beobachtungsmethoden kann nicht näher eingegangen werden, da Abbildungen hierzu erforderlich sein würden.

Sind t und t_1 die Schwingungszeiten des Stabes, wenn das freie Ende einmal nach Unten, das anderemal nach

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 762. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 125. — (3) Jahresber. f. 1851, 77. — (4) Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central, par Kupffer, année 1852, 1; Mélanges phys. et chim. I, 591; Petersb. Acad. Bull. XII, 129.

Elasticität der Metalle.

Oben gerichtet ist, T die Schwingungsdauer, wenn der Stab nur seiner elastischen Kraft, ϑ wenn er bloſs der Schwerkraft gehorcht, so ist

$$\frac{2}{T^2} = \frac{1}{t^2} + \frac{1}{t_{,}^2}; \quad \frac{2}{\vartheta^2} = \frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_{,}^2}; \quad \frac{\vartheta^2}{T^2} = \frac{t_{,}^2 + t^2}{t_{,}^2 - t^2}.$$

Die letzte Formel drückt das Verhältniſs der elastischen Kraft zur Schwerkraft aus. Bezeichnet ferner noch a die Breite, b die Dicke des Stabes, J das ganze Trägheitsmoment des vibrirenden Theils des Stabes nebst dem Gewicht, auf die Klemmungslinie als Drehaxe bezogen, λ die Länge des einfachen Pendels, welches gleiche Schwingungsdauer hat mit dem obengenannten System, vorausgesetzt, daſs dasselbe frei um die Klemmungslinie schwingen könnte, σ die Länge eines einfachen Pendels von der Schwingungsdauer ϑ, endlich $\frac{1}{\delta'}$ den Elasticitätscoëfficienten der Metalle, wo δ' die Verlängerung bedeutet der verticalen Seite eines Würfels aus dem betreffenden Metall, welcher zur Seite die Längeneinheit hat, an der oberen Basis befestigt ist, an der unteren aber durch die Gewichtseinheit ausgedehnt wird — so ist :

$$\frac{1}{\delta'} = \frac{9}{2} \cdot \frac{J}{a\,b^3} \, \frac{(t_{,}^2 + t^2)}{(t'^2 - t^2)} \sqrt{\frac{\lambda}{\sigma}}.$$

Wir stellen im Folgenden einige Resultate zusammen, welche Kupffer erhielt. Auſser den Werthen von δ' und den spec. Gewichten s, sind noch die Verlängerungen v angegeben, welche Stäbe von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt durch Anhängen eines Kilogramms erleiden :

			δ' = 0m,0000000	s	v
Gegossenes Messing	Nr.	2.	736286	8,2169	0m,0045667
	„	4.	782550	8,2676	0 ,0048536
	„	7.	620950	8,3089	0 ,0038518
Gewalztes Messing	„	5.	588655	8,4465	0 ,0036510
	„	6.	555808	8,4930	0 ,0034478
	„	9.	569716	8,5746	0 ,0035336
Gehämmertes Messing	„	1.	563857	8,5600	0 ,0034572
	„	3.	573127	8,4970	0 ,0035547
	„	8.	546431	8,6045	0 ,0033892
Englisches Schmiedeeisen	„	8.	313736	7,6411	0 ,0019459

Elasticität der Metalle.

		$\delta' = 0^m,0000000$	s	v
Englisches Schmiedeeisen	Nr. 9.	306967	7,7503	0^m,0019440
Schwedisches Schmiedeeisen	„ 10.	297377	7,8315	0 ,0018444
	„ 11.	298404	7,7913	0 ,0018465
Gewalztes Bandeisen	„ 12.	317225	7,6432	0 ,0019676
	„ 17.	316745	7,6467	0 ,0019646
Eisenblech, in der Richtung der Walzung	„ 2.	331510	7,6775	0 ,0022336
„ senkrecht dagegen	„ 1.	360120	7,6763	0 ,0020561
Weicher gewalzter Stahl	„ 5.	297952	7,835	0 ,0027971
Weicher Gufsstahl	„ 6.	300623	7,833	0 ,0028221
	„ 7.	297506	7,842	0 ,0027926
Englischer Schmiedestahl	„ 14.	300946	7,835	0 ,0028352
	„ 15.	301299	7,832	0 ,0028279
Weiches Gufseisen	„ 3.	559288	7,1242	0 ,0034689
	„ 4.	564137	7,1302	0 ,0034990
Platin		358438	—	0 ,0022232
Silber		303825	—	0 ,0049857
Gold		843180	—	0 ,0052297

Kupffer bemerkt, dafs nach den obigen, für das Messing gewonnenen Resultaten offenbar die Vermuthung Lagerhjelm's, dafs der Elasticitätscoëfficient von der Bearbeitung des Metalls unabhängig sei, nicht gegründet sei. Die Stäbe Nr. 7, 8 und 9 waren aus derselben Masse gegossen; man sieht daher, dafs der Elasticitätscoëfficient durch das Walzen und mehr noch durch das Hämmern erhöht wurde. Im Allgemeinen nahm die Elasticität mit dem spec. Gewichte zu.

Wenn l' die Entfernung der Klemmungslinie von dem Schwerpunkt des Gewichtes bedeutet, welches man am freien Ende des Stabes befestigt hat, T, die Dauer der Schwingung des horizontal gerichteten Stabes, so findet Kupffer : $\frac{1}{\delta'} = \frac{9\pi^2 J \cdot l'}{2 g a b^3 T_,^2} \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}}$.

Wenn kein Gewicht an dem freien Ende befestigt ist, verwandelt sich diese Formel in : $\frac{1}{\delta'} = \frac{\pi^2 p l^3}{g . a b^3 T_,^2} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}}$, worin l die Länge des vibrirenden Theiles des Stabes, p das Gewicht desselben bedeutet. Um die Formeln einem cylindrischen Stabe anzupassen, braucht man nur $\frac{8}{2\pi\rho^4}$ an die Stelle von $\frac{9}{2 a b^3}$ zu setzen, so dafs also :

$$\frac{1}{\delta'} = \frac{8 J}{2 \pi \rho^4} \frac{(t_,^2 + t^2)}{(t_,^2 - t^2)} \sqrt{\frac{\lambda}{\sigma}}.$$

Elasticität der Metalle.

Die mit Drähten angestellten Versuche ergaben für :

Messingdraht	ρ = 0,079852	δ' = 0,0000000586168
Eisendraht Nr. 3	ρ = 0,1138	δ' = 0,0000000822363
Eisendraht Nr. 2	ρ = 0,080992	δ' = 0,0000000336845

Spec. Gew. = 7,5326.

Auch aus der Messung der Biegung von an dem einen Ende oder in der Mitte eingeklemmten prismatischen oder cylindrischen Stäben, die entweder nur durch ihr eigenes Gewicht oder durch aufserdem an den freien Enden angebrachte Belastung aus der horizontalen Lage gezogen wurden, hat Kupffer (1) den Elasticitätscoëfficienten der angewendeten Metalle abgeleitet. Die Neigung der Tangente an das freie Ende der Biegungscurve wurde mittelst eines Fernrohrs mit beleuchtetem Fadenkreuz gemessen. An den freien Enden waren normal gegen die Axe der Stäbe ebene Spiegel angebracht, in welchen man durch gehöriges Einstellen des Fernrohrs das Bild des Fadenkreuzes, mit diesem selbst zur Deckung gebracht, erblicken konnte. Dann hatte die optische Axe des Fernrohrs die nämliche Neigung, wie die gedachte Tangente. — Aufser den Zahlenresultaten hat Kupffer mehrere allgemeinere Beziehungen durch das Experiment entweder erhalten oder bestätigt. 1) Bezeichnet L den horizontalen Abstand des Anhängepunkts der Gewichte von dem Klemmpunkte des Stabes, d die Biegungsordinate am Ende, φ den erwähnten Neigungswinkel, so ist $d = \frac{3}{2} L \tang \varphi$. Wenn dieses Gesetz für alle Punkte der elastischen Curve richtig ist, so findet man als deren Gleichung durch eine einfache Integrirung : $y^3 = a x^2$, die kubische Parabel mit dem Parameter $a = \frac{L^3}{d^2}$. 2) Die Biegungswinkel φ sind den Momenten der Belastung p proportional, also $\varphi = c \, . \, L \, . \, p$, wo c eine Constante ist. 3) Wenn man mit l die Länge des Stabes zwischen Aufhängepunkt der Belastung und Klemmpunkt bezeichnet, so findet man, dafs $\frac{\varphi l}{d}$ für jede Länge und Belastung eine

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 161; Mélanges phys. et chim. I, 641.

constante Grösse ist. Da für kleine Werthe von φ, z. B. von 1 Minute, $l = L$ ist, so giebt die Gleichung von Nr. 1.: $d = \frac{2}{3} l \,.\, \varphi \,.\, \text{tang}\, 1'$ oder $\frac{\varphi l}{d} = 5156{,}6$. 4) Bezeichnet man mit δ die lineare Ausdehnung eines Drahtes, dessen Länge und Radius der Einheit gleich sind, durch die Gewichtseinheit, so hat man $\delta = \frac{1}{4} \varrho^4 \,.\, \frac{\varphi \;\text{tang}\; 1'}{l \,.\, L \,.\, p}$, für einen Draht von dem Radius ϱ. Bezeichnet ferner δ' die lineare, durch die Gewichtseinheit hervorgebrachte Ausdehnung der Seite eines Würfels, dessen Seite der Einheit gleich ist, so ist für einen prismatischen Stab von der Breite a und der Dicke b : $\delta' = \frac{1}{6}\, ab^3 \,.\, \frac{\varphi \;\text{tang}\; 1'}{l \,.\, L \,.\, p}$. Es folgen hier einige Zahlenwerthe, zu welchen **Kupffer** bei diesen Versuchen gelangte :

Elasticität der Metalle.

Prismatischer Stab von Stahl	Nr. 5 :	$\delta' = 0{,}0000000296020$
	Nr. 6 :	$\delta' = 0{,}0000000301050$
Platin		$\delta' = 0{,}0000000358600$
Messingdraht		$\delta' = 0{,}0000000592918$
Eisendraht Nr. 3		$\delta' = 0{,}0000000329270$

Die prismatischen Stäbe geben durch Biegung sehr nahe die nämlichen Resultate, wie durch Transversalschwingungen. Bei den Drähten giebt die Biegung etwas gröfsere Werthe. **Kupffer** bemerkt, die Ursache dieses Unterschiedes sei vielleicht der Umstand, dafs die Transversalschwingungen der Drähte nicht in einer Ebene, sondern conisch erfolgen, und darum von etwas kürzerer Dauer sind.

Stofs fester Körper.

Phillips (1) hat die Probleme des Stofses mit Rücksicht auf Reibung und unter der ganz allgemeinen Voraussetzung, dafs die Richtung des Gleitens während des Stofses sich ändert, gelöst.

Gleichgewicht und Bewegung tropfbar-flüssiger Körper. Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

Reusch (2) hat durch Versuch und Rechnung die krummen Oberflächen von Flüssigkeiten verschiedenen specifischen Gewichts untersucht, welche übereinander in ein

(1) Compt. rend. XXXVI, 1038; Instit. 1853, 207. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 468.

Oberflächen rotirender Flüssigkeiten.

um eine verticale Drehaxe rotirendes cylindrisches Gefäfs gegossen sind, an dessen Wände sie eine ungleiche Adhäsion besitzen, so dafs sie in ungleichem Grade sich an der Umdrehung betheiligen. Hat man z. B. Alkohol auf Oel gegossen, so höhlt sich schon bei langsamem Drehen das Oel sehr merklich, während die Oberfläche des Alkohols beinahe eben bleibt. Hält man rasch an, so geht die Höhlung des Oels durch die Ebene in eine Wölbung über, welche dann auch verschwindet. Giefst man Oel auf Wasser in einem Glascylinder und beginnt langsam zu drehen, so höhlt sich die freie Oberfläche des Oels rasch, während die Trennungsfläche von Wasser und Oel sich nach Oben wölbt. Bei fortgesetztem Drehen reifst die biconcave Oellinse in der Mitte zu einem vielzackigen Stern. — Um die Gleichungen der freien Oberflächen und Trennungsflächen zu gewinnen, nimmt Reusch drei verschiedene Fälle an: 1) Die untere Flüssigkeit von der Dichte s rotirt mit der Winkelgeschwindigkeit w, die obere von der Dichte s′ ruht. Die Gleichung eines Meridians der Trennungsfläche: $y^2 = \frac{s - s'}{s} \cdot \frac{g}{w^2} \cdot z$ gehört einem nach Oben concaven Paraboloïde an. 2) Die obere Flüssigkeit von der Dichte s′ rotirt mit der Winkelgeschwindigkeit $w_,$, die untere von der Dichte s ruht. Die Meridiangleichungen der freien Oberfläche und der Trennungsfläche sind:

$$y^2 = \frac{2g}{w_,^2} \cdot z' \qquad y^2 = 2\,\frac{s-s'}{s'} \cdot \frac{g}{w_,^2} \cdot z$$

Letztere gehört einem nach Oben convexen Paraboloïd an. 3) Beide Flüssigkeiten rotiren mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten w und $w_,$. Man erhält als Gleichung der Meridiancurve der Trennungsfläche: $y^2 = 2g \cdot \frac{s - s'}{sw^2 - s'w_,^2} \cdot z$, wo die Abscissen z im Sinne der Schwere gezählt sind. Diese paraboloïdische Fläche kann ihre Axe nach Unten oder nach Oben kehren. Sie geht in eine Ebene über, wenn $w : w_, = \sqrt{s'} : \sqrt{s}$.

Seyffer (1) beschreibt einen Apparat, welchen er zur Anstellung der Plateau'schen Versuche mit rotirenden Oelmassen sehr geeignet gefunden.

Von den mathematischen Entwickelungen, welche Challis über die Principien der Hydrodynamik gegeben (2), ist der Schlufs (3) erschienen. Hydrodynamik.

In einer andern Arbeit hat Challis (4) seine Grundgleichungen zur Lösung einiger Probleme der Hydrodynamik angewendet.

Boileau (5) hat seine practisch-hydraulischen Arbeiten (6) beendigt und die Resultate in einem besonderen Werke zusammengestellt. Er giebt eine kurze Uebersicht über die in früheren Sitzungsberichten der französischen Academie noch nicht erwähnten Ergebnisse. Hydraulik.

A. J. Robertson (7) hat im Anschlufs an frühere ähnliche Arbeiten (8) neue Entwickelungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von ihm sogenannter Translations- und oscillirender Wellen gegeben. Wasserwellen.

Um die Verdichtung von Gasen an der Oberfläche starrer Körper zu untersuchen, haben Jamin und Bertrand (9) Glasballons mit den starren Substanzen in Pulverform gefüllt, und in diese, nachdem sie auf das Sorgfältigste ausgepumpt waren, nach einander gleiche Gasvolumina eingebracht. Das mit dem Ballon in Verbindung stehende Manometer hätte eine mit der Anzahl der eingefüllten Gasvolume gleichmäfsig fortschreitende Zunahme des Druckes anzeigen müssen; allein in Folge der an der aufserordentlich grofsen Oberfläche des Pulvers eintretenden Gasverdichtung ergab sich eine geringere Zunahme der Gleichgewicht und Bewegung gasförmiger Körper. Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

(1) Pogg. Ann. XC, 573. — (2) Jahresber. f. 1849, 64; f. 1851, 83; f. 1852, 91. — (3) Phil. Mag. [4] V, 86. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 338. — (5) Compt. rend. XXXVII, 848. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 64. — (7) Phil. Mag. [4] V, 133; Instit. 1853, 152. — (8) Jahresber. f. 1850, 92; f. 1851, 86. — (9) Compt rend. XXXVI, 994; Arch. ph. nat. XXIV, 150; Phil. Mag. [4] VI, 156; Dingl. pol. J. CXXVIII, 461; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 137; Pharm. Centr. 1853, 481.

Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

Spannung. Der Unterschied war am Geringsten beim Wasserstoffgase, gröfser bei der atmosphärischen Luft, am Gröfsten bei der Kohlensäure. Der freie Raum eines Ballons betrug 590 Kubikcentimeter; es drangen aber unter dem atmosphärischen Druck ein : Wasserstoffgas : 595^{cc}; Luft : 602^{cc}; Kohlensäure : 645^{cc}. Dafs diese Zahlen noch zu klein sein müssen, da man die Leere durch Auspumpen niemals bis zur wirklichen Wirkungsgrenze der Luftpumpe herstellen konnte, zeigt sich sehr deutlich in zwei aufeinander folgenden, mit Kohlensäure angestellten Beobachtungsreihen, zwischen welchen der Ballon so weit als möglich ausgepumpt wurde. Der Raumgehalt des Ballons, nach den beim Einfüllen gleicher Volumina eintretenden Barometerständen berechnet, ergab sich wie folgt :

in der ersten Reihe*: 721, 636, 629, 627, 622 Cubikcentimeter,
in der zweiten Reihe: 644, 630, 621, 620, 616 "

Man sieht deutlich, dafs die pulverförmige Substanz von dem in der ersten Reihe eingefüllten Gase, trotz alles Auspumpens, einen beträchtlichen Theil zurückgehalten hatte.

Die oben genannten Physiker empfehlen noch einen Versuch, welcher eben so leicht anzustellen sei, als er die gedachte Absorptions- oder Verdichtungswirkung in augenfälliger Weise zeige. Feiner Glasstaub oder Zinkweifs wird in einem Mörser mit luftfreiem Wasser gemischt und mit der klaren, von Luftblasen freien Mischung wird ein Glaskolben mit langem Halse bis zu zwei Drittel der Kugel gefüllt. Nach kurzer Zeit hat sich das Pulver zu Boden gesetzt und eine Schichte klaren Wassers schwimmt darauf. Wenn man nun den Kolben unter die Glocke der Luftpumpe bringt und auspumpt, so füllt das Wasser die ganze Kugel aus und steigt in den Hals des Kolbens, ohne dafs eine Luftblase zum Vorschein kommt. Es sinkt mit heftigem Stofse zurück, wenn man die Luft durch den geöffneten Hahn wieder zutreten läfst. Setzt man aber das Auspumpen so weit als möglich fort, so erscheinen zahlreiche Luftblasen, welche durch den Hals des Kolbens entweichen.

Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

Magnus (1) ist durch die eben mitgetheilte Publication veranlafst worden, die Resultate von Versuchen bekannt zu machen, durch welche er nicht nur die Verdichtung von Gasen an glatten Oberflächen im Allgemeinen nachgewiesen, sondern auch die Gröfse des auf der Einheit der Oberfläche verdichteten Gasgewichtes bestimmt hat. Seine Methode gründete sich auf das ihm eigenthümliche Verfahren (2), den Ausdehnungscoëfficienten der Gase durch die Wärme zu messen. Er wandte dabei einmal ein Glasgefäfs von 20^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Länge an, das anderemal aber ein ähnliches Gefäfs, worin sich 250 Glasstäbe von gleicher Länge wie das Gefäfs und von 1 Millim. Durchmesser befanden. Magnus berechnet, dafs auf gleiche Luftmengen die Oberflächen in beiden Fällen sich wie 1 : 36 verhielten. Die beiden Gefäfse wurden immer nebeneinander angewendet und gleichzeitig gefüllt, indem der Gasstrom beide nacheinander durchlief.

Schweflige Säure gab zwischen 0° und 100° folgende Ausdehnungscoëfficienten :

ohne Glasstäbe	mit Glasstäben
0,3822	0,3896

so dafs, wenn $\frac{1}{n}$ den aliquoten Antheil des bei 0° an den Glasstäben verdichteten Gases bezeichnet, aus der Gleichung $\left(1+\frac{1}{n}\right)1{,}3822 = 1{,}3896$ gefunden wird : $\frac{1}{n} = 0{,}00535$. Aus dem Gesammtvolum der Luft in der mit Glasstäben gefüllten Röhre (29447 Cubikmillimeter) und der Oberfläche der Stäbe (196704 Quadratmillimeter) ergiebt sich, wenn die Gasverdichtung bei 100° als verschwindend angenommen wird, dafs bei 0° auf 1 Quadratmillimeter Fläche 0,0008 Cubikmillimeter schwefliger Säure verdichtet waren.

(1) Berl. Acad. Ber. 1853, 378; Pogg. Ann. LXXXIX, 604; Pharm. Centr. 1853, 520; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 189; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 344; Arch. ph. nat. XXIV, 164; Instit. 1853, 360; Phil. Mag. [4] VI, 334. — (2) Pogg. Ann. LV, 1.

Verdichtung von Gasen an starren Körpern.

In einem zweiten vergleichenden Versuch brachte Magnus an die Stelle der Glasstäbe 7 Gramm Platinschwamm, welcher vor der Füllung des Gefäfses mit schwefliger Säure glühend im Wasserstoffstrome erhalten und dadurch von aller anhängenden Luft gereinigt war. Die Ausdehnungscoëfficienten waren

	Ohne Platinschwamm	Mit Platinschwamm
Schweflige Säure	0,3832	0,3922

also $\frac{1}{n} = 0,0064$. Da jene 7 Gramme einen Raum von etwa 1,75 Cubikcentimeter einnahmen, so hatte hiernach der Schwamm etwa ⅓ seines Volums an schwefliger Säure condensirt, während Kohle nach Th. v. Saussure's Versuchen etwa ihr 65faches Volum verdichtet. Wäre das Henry'sche Gesetz der Proportionalität zwischen der Menge des verdichteten Gases und dem Druck, worunter es steht, unter den angeführten Umständen allgemein anwendbar, so wäre die Verschiedenheit der Verdichtungsmengen durch verschiedene starre Körper nur durch die ungleiche Gröfse der verdichtenden Oberflächen bedingt, und es wäre die Oberfläche des Platinschwamms folglich 195 mal kleiner, als die eines gleichen Volums Kohle. Nach Magnus ist aber das Henry'sche Gesetz auch für die Absorption von Kohlensäure durch Wasser nicht vollkommen genau. Der genannte Forscher gedenkt den Beweis zu führen, dafs die Quantität der Absorption zum Theil wenigstens durch eine Art chemischer Anziehung bedingt ist. Er beabsichtigt ferner die Absorption noch anderer Gase als der schwefligen Säure unter den oben beschriebenen Umständen zu untersuchen.

Ausflufs von Gasen.

Hendricks (1) hat kritische Bemerkungen zu der Arbeit von Blake (2) über den Ausflufs von Gasen mitgetheilt, auf welche letzterer (3) geantwortet hat. Die Discussion ist ohne wissenschaftliches Interesse.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 378. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 146; f. 1851, 91. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 80.

L. u. A. Bréton (1) haben an der doppeltwirkenden Luftpumpe einen Mechanismus angebracht, durch welchen das Oeffnen und Schliefsen der Ventile mit besonderer Präcision besorgt werden soll. Seguier (2) hat sich als Berichterstatter der franz. Academie günstig über die neue Verbesserung ausgesprochen. Ueber eine andere Luftpumpenconstruction Bréton's hat Schrötter (3) Mittheilungen gemacht. Luftpumpe.

Bourdon (4) hat Mittheilungen über von ihm construirte Manometer und Barometer gemacht. Es sind an denselben Röhren mit nicht kreisförmigem Querschnitte verwendet. Clair (5) hat eine neue Art von Indicator construirt, ein Manometer, welches den in einem Apparat mit Kolbenbewegung veränderlichen Druck registrirt. Manometer. Barometer.

Von C. Brunner (6) ist die Beschreibung einer neuen Einrichtung des abgekürzten Barometers mitgetheilt worden.

Wie man das Pendel angewendet hat, um durch seinen mit der Temperatur sich ändernden Einflufs auf den Gang einer Uhr die Abweichungen des Temperaturmittels längerer Zeiträume von einer bestimmten Normaltemperatur zu registriren, so hat Rankine (7) ein mit einem Pendel verbundenes Barometer zur Registrirung des Barometerstandes vorgeschlagen. Es unterscheidet sich dasselbe von dem auf der grofsen Ausstellung von 1851 aufgestellten Barometerpendel von Hall dadurch, dafs es eine centrifugale oder conische Bewegung hat, während in dem Hall'schen Instrument das Quecksilber des in einer Ebene hin- und hergehenden Barometers steten Schwankungen unterworfen war. Rankine giebt für die Benutzung seines Barometer- Barometerpendel.

(1) Compt. rend. XXXVI, 587. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1068; Instit. 1853, 219. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 528. — (4) Compt. rend. XXXVII, 656. — (5) Compt. rend. XXXVII, 745; Instit. 1853, 396. — (6) Berner Mittheil., October 1853, Nr. 299, S. 273; Pogg. Ann. XCI, 585. — (7) Phil. Mag. [4] VI, 432; im Ausz. Instit. 1854, 84.

Barometer-pendel.

pendels die folgenden Formeln, bezüglich deren Entwickelung auf den Anhang der Abhandlung selbst verwiesen werden mufs. Wenn für den Normalzustand des Pendels γ_0 den Abstand des Schwerpunkts vom Aufhängepunkt, λ_0 die entsprechende einfache Pendellänge, F_0 den Abstand des Aufhängepunkts vom tiefsten Punkt der Axenlinie der Heberröhre, L_0 die ganze Länge der Quecksilbersäule in beiden Schenkeln, in der Axenlinie gemessen, H_0 den Unterschied der Längen in beiden Schenkeln oder die schiefe Höhe der Barometersäule, h_0 endlich die ganze Länge einer Quecksilbersäule von dem Querschnitt der Heberröhre und gleich dem Gewicht des ganzen Pendels bedeutet, so ist die Abweichung des Quadrats der schiefen Barometerhöhe durch folgende Gleichung mit der Abweichung von der mittleren Länge des einfachen Pendels verbunden

$$\Delta H^2 = \frac{4 l_0 \gamma_0 \Delta \lambda}{\lambda_0 + \Delta \lambda - 2 F_0 + L_0} \quad (1).$$

Machte das Pendel im normalen Zustand n_0 Umläufe in einer gegebenen Zeit, dagegen in Wirklichkeit $n_0 + \Delta n$ Umläufe, so ist $\Delta \lambda = -2 \frac{\lambda_0}{n_0} \Delta n$ (2). Hat man aus den Gleichungen (1) und (2) ΔH^2 berechnet, so findet man das Mittel der Quadrate der schiefen Barometerhöhen während der Periode der Registrirung : $M(H^2) = H_0^2 + \Delta H^2$, so dafs die Quadratwurzel aus der rechten Seite als erste Annäherung an den mittleren Werth der schiefen Barometerhöhe gelten kann. — Wenn M(h) das Mittel bezeichnet der auf- und abwärtsgehenden Barometerschwankungen gegen jenes erste genäherte Mittel, welche Schwankungen mit einem andern Instrumente gemessen sind, so erhält man als zweite Näherung $M(H) = \sqrt{M(H^2) - \frac{1}{4}(M h)^2}$ und dieser Werth ist noch wegen der Schiefe und wegen der Centrifugalkraft zu corrigiren. Ist α der Winkel des Pendels mit der Verticalen, T die mittlere Zeit eines Umschwungs, so ist endlich

$$M(H') = M(H) \left\{ \cos \alpha + \frac{2 \pi^2 \sin^2 \alpha}{g T^2} (2 F - L) \right\}.$$

Physik der Erde. Gestalt und Dichte der Erde.

Plana (1) hat mathematische Entwickelungen über die Gestalt der Erde und über das Gleichgewicht eines flüssigen Ellipsoïds mit drei ungleichen Axen mitgetheilt. Indem er das Abplattungsverhältniſs gleich $\frac{1}{309}$ annimmt, findet er (2) die mittlere Dichte der Erde = 5,44, bei der Annahme, daſs die mittlere Dichte der oberen Erdkruste und des Meeres zusammengenommen gleich 1,6 sei, wie dieſs in Humboldt's Kosmos angegeben ist. Jene mittlere Dichte weicht nicht bedeutend von derjenigen ab, welche Reich (3) in seinen neueren Versuchsreihen gefunden hat; während Laplace (4) mittelst der Formel: $\delta = (\delta)(1 + 2{,}349\,(1-a))$, worin (δ) die Dichte an der Erdoberfläche, a den Halbmesser irgend einer Erdschichte, δ deren Dichte bedeutet, die mittlere Dichte gleich 4,764 gefunden hatte.

Beweis für die Umdrehung der Erde.

Erler (5) theilt die Beschreibung eines Apparates zur Veranschaulichung des Beweises von Foucault für die Umdrehung der Erde mit und bemerkt dabei, daſs dieser Apparat so gut wie identisch sei mit demjenigen, welchen Silvestre (6) der Pariser Academie vorlegte, und dessen in diesen Berichten früher erwähnt wurde. — Einige kritische Bemerkungen über die im vorjährigen Berichte erwähnten Ansichten von Quet (7) bezüglich Foucault's Gyroscop sind von Person (8) gemacht worden. — Hädenkamp (9) hat die Gleichungen der Bewegung eines Pendels auf der sich um ihre Axe drehenden Erde entwickelt. — Von Zantedeschi (10) sind zwei Abhandlungen, eine von

(1) Astronomische Nachrichten XXXVI, 149. — (2) Edinb. phil. J. LV, 152. — (3) Jahresber. f. 1851, 92. — (4) Mécanique céleste, Tome V, livre XI. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 475. — (6) Jahresber. f. 1851, 102. — (7) Jahresber. f. 1852, 103; die Arbeiten von Quet sind ausführlicher mitgetheilt in Liouville, Journ. des mathém. pures et appliquées, XVIII, 213. — (8) Compt. rend. XXXVI, 777; Instit. 1853, 147. — (9) Grunert's Archiv der Mathematik und Physik, XX, 238. — (10) Documenti risguardanti le varie accelerazioni o ritardazioni dei gravi, le oscillazioni dei pendoli, e la inclinazione del plano di rotazione del giroscopio, publicati nel Luglio 1853 a cura del professore Francesco Zantedeschi (Separatabdruck).

Beweis für die Umdrehung der Erde.

dem Marchese G. Poleni aus dem Jahre 1711, die andere von J. M. Poleni, aus dem Jahre 1743, neu herausgegeben worden, welche sich mit dem Einflufs der Bewegung der Erde auf die Wirkungen der Schwerkraft beschäftigen und von welchen die letztere den Gedanken des Foucault'schen Versuchs bereits ausgesprochen enthält.

Aenderung der Rotationsaxe der Erde.

Hädenkamp (1) hat, ausgehend von Poisson's Formeln, eine analytische Entwickelung der Aenderungen gegeben, welche die Richtung der Rotationsaxe der Erde in Länge und Breite erleidet durch Ortsveränderungen fester Massen auf der Erdoberfläche, wie sie durch Flufsschwemmung und Gebirgshebung veranlafst werden. Er findet für den Transport von n Cubikmeilen Masse von der Dichte 2,5 aus einer Stelle von der Länge λ' und Breite β' zu einem Orte von der Länge λ und Breite β die ganze Verrückung der Rotationsaxe in Bogensecunden :

$$\delta = 0'',0134 \,.\, n \left\{\sin 2\beta - \sin 2\beta' \cos(\lambda' - \lambda)\right\}$$

Durch den Rhein, welcher in 5000 Jahren etwa 1 Cubikmeile in die Nordsee führt, würde die freie Axe der Erde in dieser Zeit eine Verrückung von 0'',002 erleiden. Die drei gröfsten Flüsse Asiens: Ob, Jenisei und Lena, führen in 500 Jahren etwa 7,4 Cubikmeilen ins Eismeer, was einer Axenänderung von 0'',05 entspricht. — Aus anderen Formeln berechnet Hädenkamp den Einflufs einer verticalen Massenverschiebung. Wenn die zwischen dem 28. und 40. Breitegrade gelegenen Hochgebirge Asiens zu 10000 Cubikmeilen gerechnet werden, so müfste eine mittlere Verschiebung dieser Massen von 3 Meilen angenommen werden, wenn die Rotationsaxe der Erde um 1 Bogensecunde aus ihrer Richtung gelenkt werden sollte.

Wasserwellen.

Th. Stevenson (2) hat seiner Formel über das Anwachsen der Wasserwellen auf offener See (3) eine andere über

(1) Pogg. Ann. XC, 342. — (2) Edinb. phil. J. LIV, 378. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1852, 107.

die Abnahme der Wellenhöhe im Innern eines Hafens zugefügt und giebt an, dafs dieselbe mit vielen von ihm angestellten Beobachtungen gut übereinstimme.

Maxwell Lyte (1) hat eine neue Form von Meeressonden vorgeschlagen. Die Stärke der Compression einer Spiralfeder, hervorgebracht durch den auf einen wasserdicht schliefsenden Kolben wirkenden Druck des Meereswassers, wird durch Verschiebung eines Index durch eine mit dem Kolben verbundene Stange gemessen. Der Abhandlung ist eine bildliche Darstellung beigegeben. Meeressonde.

J. Straton (2) hat zahlreiche vergleichende Beobachtungen mit Regenmessern von verschiedenen Formen und Gröfsen, sowie in verschiedener Art der Aufstellung angestellt und gefunden, dafs die einfachste Form, eine Glasröhre mit anderthalb Zoll weiter Auffangöffnung, die zweckmäfsigste ist. Viel weitere Gefäfse ergaben regelmäfsig eine zu geringe Regenmenge. Wurde die Mündung des Regenmessers im Niveau mit dem Boden aufgestellt, so fiel die Regenmenge immer zu grofs aus, weil der zur Seite niederfallende und vom Boden zurückspritzende Regen zum Theil in das Instrument gelangte. Auf Wiesenland war diese Wirkung am Geringsten, etwas stärker auf Sand, am Stärksten auf festem, steinigem Boden. Straton fand, dafs eine Höhe der Auffangöffnung von 20 Zoll über dem Boden die Beobachtungen vor jener Fehlerquelle sicher stellte. Regenmesser.

A. Erman (3) hat eine gediegene Untersuchung über barometrische Nivellements, über die Mittel, denselben Zuverlässigkeit zu geben, und über die Grenzen, innerhalb welcher diese Zuverlässigkeit zu erreichen ist, publicirt. — Zunächst macht Erman auf die Unrichtigkeit der noch immer sehr verbreiteten Ansicht aufmerksam, als ob aus den barometrischen Jahresmitteln zweier Orte ihr Höhen- Höhenmessung mit dem Barometer.

(1) Phil. Mag. [4] VI, 344; Instit. 1853, 444. — (2) Edinb. phil. J. LV, 36. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 260 u. 387.

Höhenmessung mit dem Barometer.

unterschied mit Sicherheit abgeleitet werden könne. Es würde diefs voraussetzen, dafs in der Oberfläche des Meeres die mittleren Werthe des Luftdrucks überall dieselben seien; man müfste ferner zeigen können, dafs die nach mittleren Barometerständen und unter Voraussetzung der Horizontalität der Schichten gleichen Druckes berechneten Höhenunterschiede mit trigonometrisch gemessenen übereinstimmen; endlich müfste man überzeugt sein können, dafs die Luft an jedem Orte nur Bewegungen von einjähriger Periode besitze und in der That um einen durchschnittlichen Ruhezustand schwanke. In den drei genannten Beziehungen habe aber die Erfahrung bereits unzweideutig das Gegentheil bewiesen. — Der Luftdruck am Aequator wird von dem an den Polargrenzen der Passatgürtel um 4 bis 5 Millimeter übertroffen; auffallend niedrige Barometerstände sind am Kap Horn und von Erman selbst am Ochozkischen Meere beobachtet worden. Bei gleicher Breite sind die mittleren Barometerstände auf dem grofsen Ocean etwa 3 Millimeter kleiner, als auf dem Atlantischen Meere. Die Vergleichung barometrischer und trigonometrischer Nivellirungen von Berlin gegen die Ostsee, des Schwarzen Meeres gegen das Kaspische, haben sehr beträchtliche Unterschiede ergeben. In dem letzteren Falle folgte aus der barometrischen Messung eine Höhe von 256 Par. Fufs des Schwarzen Meeres über dem Kaspischen; die Triangulation ergab nur 95 Fufs. Das Luftmeer ist so gut wie die Oceane, welche die Länder bespülen, von stetigen Strömungen durchzogen, welche, verbunden mit den von ihnen erzeugten Stauungen, den Luftdruck an der Meeresfläche mannichfach modificiren. Was in dieser Beziehung für die Polargrenzen der Passate längst bewiesen ist, gilt auch für höhere Breiten, wo kaum ein Ort zu finden ist, welcher nicht eine vorherrschende Windrichtung hätte, welche sich schon in der Neigung der freistehenden Bäume gegen die Verticale verräth. Diese Eigenthümlichkeit der Atmosphäre ist aber auf die barometrischen Messungen von zweifachem Einflufs, insofern

Höhenmessung mit dem Barometer.

erstens die Niveauflächen gleichen Druckes keineswegs horizontal, sondern im Allgemeinen geneigt sind, und ferner der Unterschied der Barometerstände zweier in derselben Verticale gelegenen Punkte nicht in aller Strenge dem Gewichte der zwischen ihnen gelegenen Luftschichte proportional zu setzen ist. Erman ist der Ansicht, dafs der zweite Umstand, welchen man vorerst nicht in Rechnung zu nehmen vermag, von geringerer Erheblichkeit sei; dafs aber die Bestimmung der Neigung der Niveauschichten über einem Terrain zu der Zeit, in welcher barometrische Nivellements auf demselben ausgeführt werden, wenn einige Genauigkeit erreicht werden solle, unerläfslich sei. Die von Bessel (1) vor längerer Zeit bekannt gemachte Methode barometrischer Nivellements trägt zwar der momentanen Störung in der Horizontalität der Niveauschichten Rechnung, setzt aber voraus, dafs der wahre Höhenunterschied der das Operationsterrain umgebenden Normalstationen aus dem mittleren Luftdruck an denselben zu berechnen sei, so dafs somit die dauernde oder mittlere Abweichung der Niveauschichten von der horizontalen Lage nicht in Anschlag gebracht ist.

Es leuchtet ein, dafs man zu den von Erman für die Genauigkeit barometrischer Nivellements geforderten Bedingungen nur gelangen kann, wenn das Terrain eine Insel oder Halbinsel ist, an deren Meeresrande die stationären Instrumente aufgestellt sind, oder wenn solche Stationen auf trigonometrischem Wege in hinlänglicher Zahl gegen das Meer und gegen einander festgelegt sind. Auch für die meteorologischen Stationen ist eine solche unzweideutige Höhenbestimmung unerläfslich, wenn die barometrischen Beobachtungen an denselben nicht nur die Aenderungen des Luftdruckes an Einem Orte, sondern durch Combination der Beobachtungsreihen verschiedener Stationen eine

(1) Schumacher's astron. Nachrichten Bd. XII, Nr. 279 u. Bd. XV, Nr. 356.

Höhenmessung mit dem Barometer.

scharfe Bestimmung der Aenderungen ergeben sollen, welche in der Neigung der Niveauschichten erfolgen. Bei dem Mangel an geometrischen Höhenbestimmungen, wie er noch vor Kurzem bestand, war die Erweiterung unseres Wissens über die mittlere Lage der Niveauflächen und die Aenderungen derselben fast nur von Schiffsbeobachtungen zu erwarten. Allein durch die trigonometrischen Nivellements der Eisenbahnlinien in Europa und Amerika hat sich dieser Zustand rasch geändert. In den Ländergebieten vom Mittelländischen Meere bis Schottland und von der Bretagne bis Moskau, ferner zwischen dem 30. und 50. Grad der Breite von den Küsten des Atlantischen Oceans bis St. Louis am Mississippi, vielleicht bald bis an den grofsen Ocean bei San Francisco, genügt es zur Feststellung des Abstandes eines Barometers vom Meeresniveau, die Höhe desselben über den zunächst gelegenen Schienen einer Eisenbahn zu ermitteln. Wenn man nach den Ergebnissen der Nivellements an den preufsischen Bahnen — welche z. B. die Höhe eines Berliner Bahnhofs längs der Berlin-Kölner und Belgischen Bahn einerseits, längs der nach Hamburg und der nach Stettin führenden Linie andererseits, nur innerhalb Eines Fufses verschieden ergaben —, schliefsen darf, so wird man auf dem angedeuteten Wege alle nur wünschenswerthe Genauigkeit erreichen. Wenn daher die zahlreichen meteorologischen Stationen auf diese Weise festgelegt werden, wenn nur mit verglichenen, zu absoluten Messungen geeigneten tragbaren Barometern beobachtet wird und die Beobachtungen dann auf die Niveauflächen bezogen werden, wie sie zur Beobachtungszeit gerade lagen, so wird man nach Erman's Ansicht gute Resultate der barometrischen Nivellements erwarten können.

Der genannte Forscher theilt die Resultate und nöthigen Einzelheiten eines ersten Versuchs dieser Art mit, bei dem er das tragbare Barometer in den Zwischenzeiten seiner Vergleichung mit fünf von den sechs zu correspondirenden Beobachtungen benutzten stationären Instrumenten

(Magdeburg, Halle, Halberstadt, Clausthal, Göttingen, Ilsenburg) auch zu Ablesungen an Punkten unbekannter Höhe anwandte, und die Rechnung zur Bestimmung dieser Höhen sowohl, als auch der Lagen ausführte, welche die Oberflächen gleichen Luftdrucks über einem Theile von Norddeutschland in 85 Momenten eines 10tägigen Zeitraums besafsen. — Auf die Einzelheiten dieser Arbeit näher einzugehen gestattet uns der Raum nicht; es möge daher genügen, auf die allgemeinen Gesichtspunkte dieser interessanten Untersuchung aufmerksam gemacht zu haben. Höhenmessung mit dem Barometer.

Dove (1) hat eine Uebersicht der jährlichen Aenderungen des barometrischen Drucks in den verschiedenen Theilen der Erde gegeben. Druck der Atmosphäre.

Welsh (2) hat die Resultate einiger Messungen bekannt gemacht, welche bei Luftfahrten am 17. August, 26. August, 21. October und 10. November 1852 mit dem Barometer, Thermometer und Psychrometer angestellt wurden. Die Temperatur nahm jedesmal bis zu einer gewissen Höhe hin mit ziemlicher Regelmäfsigkeit ab, blieb dann eine gewisse Strecke hin stationär oder stieg selbst um ein Geringes, und nahm alsdann aufs Neue in regelmäfsiger Weise ab, wiewohl langsamer, als in geringerer Höhe. Bei drei der angeführten Luftfahrten war die Unterbrechung in der regelmäfsigen Abnahme der Temperatur mit einem beträchtlichen und raschen Sinken des Thaupunkts verbunden. Die mittlere Abnahme der Temperatur betrug überhaupt 1° C. für eine Höhenzunahme Beobachtungen bei Luftfahrten.

am	17. August	von	160,8	Meter,
„	26. „	„	159,6	„
„	21. October	„	160,0	„
„	10. November	„	171,8	„

Diese Mittel stimmen mit früheren Beobachtungen gut überein. Gay-Lussac hatte am 16. September 1804 eine Abnahme von 1° auf 175 Meter, Saussure in den Alpen

(1) Edinb. phil. J. LV, 128. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 146; Instit. 1853, 382.

Beobachtungen bei Luftfahrten. dieselbe Abnahme im Sommer auf 156, im Winter auf 184 Meter gefunden.

Dumas (1) hat Bericht über eine von Launoy angestellte Luftfahrt erstattet. Die Resultate beschränken sich auf die Constatirung sehr verschieden gerichteter Luftströme und sehr plötzlicher Temperaturänderungen in verschiedenen Schichten der Atmosphäre.

Anemographie. Du Moncel (2) beschreibt eine am electrischen Anemographen (3) angebrachte Verbesserung, welche dieses Instrument geeignet macht, die Summe der Zeiten, während welcher jeder einzelne Wind innerhalb 50 Tagen geweht hat, sowie die mittlere Geschwindigkeit jedes Windes anzugeben. Ferner beschreibt derselbe Physiker ein neues electrisches Anemoscop (4).

Akustik. Töne beim Ausfließen des Wassers. Von dem nunmehr ebenfalls verstorbenen N. Savart wurde der französischen Academie eine hinterlassene Abhandlung seines ihm vorangegangenen Bruders F. Savart (5) übergeben, welche sich auf ein Vibrationsphänomen bezieht, das beim Ausfließen des Wassers durch kurze Ansatzröhren eintritt und unter gewissen Umständen zu Tönen Veranlassung giebt. Verschließt man eine Glasröhre von 6 bis 8 Centimeter Durchmesser und 2 Meter Länge am unteren Ende durch eine Metallplatte, welche in der Mitte ein Loch von einem mit der Dicke der Platte gleichen Durchmesser hat, befestigt die mit Wasser gefüllte Röhre in senkrechter Stellung und öffnet dann das Loch, so beobachtet man, daß das Ausfließen periodisch unter Tonbildung geschieht. Der Ton ist bei seinem ersten Auf-

(1) Compt. rend. XXXVI, 563. — (2) Instit. 1853, 84; mit beigegebener Abbildung in Sill. Am. J. [2] XVI, 105 f. — (3) Jahresber. f. 1852, 110. — (4) Compt. rend. XXXVII, 853; Instit. 1853, 412. — (5) Compt. rend. XXXVII, 208; Pogg. Ann. XC, 389; kurze Anzeige Instit. 1853, 269.

Töne beim Ausfliefsen des Wassers.

treten schwach und verworren, gewinnt aber bei abnehmender Druckhöhe an Stärke bis zu einem gewissen Punkt, über welchen hinaus er wieder schwächer und endlich ganz schwach und verworren wird und verschwindet. Er nimmt dann wieder an Intensität zu und wird zugleich tiefer, und so folgen sich mehrere Abwechslungen, deren Zahl abhängig ist von der Länge und dem Durchmesser der Röhre, sowie von der Weite des Loches. — Bei einer Versuchsreihe, bei welcher die sinkende Wassersäule 41^{mm} im Durchmesser hatte und von 266 Centimeter auf 5 Centimeter Höhe herabsank, indem das Wasser durch einen Ansatz von 2^{mm},15 Durchmesser und Höhe ausflofs, traten 15 Minima und dazwischen 14 Maxima der Tonstärke auf, die Tonhöhe sank von viergestrichen e bis auf etwa zweigestrichen c, also um zwei Octaven und eine Terz herab. Abgesehen von Abweichungen, welche bei diesen Versuchen nur zu leicht durch die geringfügigsten Umstände herbeigeführt werden, erwiesen sich die Vibrationszahlen der Töne den Quadratwurzeln aus den Druckhöhen, also den Ausflufsgeschwindigkeiten, proportional. — Als zweites Gesetz fand Savart, dafs die Schwingungsmengen im umgekehrten Verhältnifs zum Durchmesser der Ansatzröhren stehen. — Bezüglich des Einflusses der Höhe der Ansatzröhre fand der genannte Physiker, dafs, wenn diese das Doppelte des Durchmessers übersteigt, die Tonbildung so gut wie unmöglich ist. Wenn die Höhe unter den halben Durchmesser herabgeht, geschieht der Ausflufs wie in dünner Wand und es kommt ebenfalls kein Ton zu Stande; er tritt aber auf, und zwar bis zu einer Höhe der Ansatzröhre gleich ein Zehntel des Durchmessers, wenn man den Wasserstrahl anstatt in der Luft unter Wasser ausfliefsen läfst. Das günstigste Verhältnifs zur Tonbildung ist die Gleichheit der Höhe und des Durchmessers der Ansatzröhre. Wird die Höhe gröfser oder geringer, so nimmt die Anzahl der Schwingungsbäuche (Stellen stärkeren Tönens) ab, und der Ton kommt bei immer geringeren Druckhöhen erst zum Vorschein. — Die

Töne beim Ausfliefsen des Wassers.

Weite der Behälterröhre hat nicht Einflufs auf die Tonhöhe, dagegen aber wohl auf die Anzahl der Schwingungsbäuche und die Tonstärke. Dadurch, dafs man der Behälterröhre oben ein weiteres Gefäfs aufsetzt und die einem Intensitätsmaximum entsprechende Druckhöhe constant erhält, kann man dem Ton eine aufserordentliche Stärke geben. — Savart gedachte diesem ersten Abschnitte seiner Arbeit noch drei andere zuzufügen. Der zweite sollte dem Studium der Ursachen der von den Ansatzröhren ausgehenden Töne, der Beschaffenheit der Flüssigkeitsadern, der auf die Wände ausgeübten Drucke, des Vorgangs im Innern des Behälters gewidmet sein. Im dritten Abschnitte sollte gezeigt werden, dafs auch bei anderer als kreisrunder Form der Oeffnung der Ansatzröhre die Töne entstehen. Im vierten Abschnitt endlich sollte der Ausflufs von Gasen unter allen angedeuteten Gesichtspunkten, sowie bezüglich des Einflusses der Spannkraft behandelt werden. Die letzten drei Abschnitte hat Savart indessen nicht mehr redigirt und bezüglich vieler einzelnen, zu dem Material derselben gehörigen Beobachtungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Bewegung der Luft in Blasinstrumenten.

A. Masson (1) hat experimentelle Untersuchungen über die Bewegung elastischer Flüssigkeiten in Blasinstrumenten angestellt. Die Resultate sind ohne leitende theoretische Gesichtspunkte in eine Menge einzelner Sätze und empirische Formeln gefafst, so dafs man nur schwer eine Uebersicht und ein Urtheil über die gewonnenen Ergebnisse erhält.

I. Zunächst untersuchte Masson den Ausflufs der Luft durch kreisförmige Oeffnungen mit scharfem Rand in Metallplatten, wobei der Druck mittelst eines Manometers mit geneigten Schenkeln sehr genau gemessen werden konnte. Die durch solche Oeffnungen ausströmende Luft

(1) Compt. rend. XXXVI, 257 u. 1004; in kurzem Ausz. Instit. 1853, 51; ausführlicher Instit. 1853, 59 u. 198; vollständig Ann. ch. phys. [3] XL, 333.

giebt einen Ton, welcher mit steigendem Druck höher wird, wie bei der Sirene. Doch entsteht er nur zwischen zwei Grenzwerthen des Drucks, welche von dem Durchmesser der Oeffnung und der Dicke der Metallplatte abhängen. Die Anzahl der Tonschwingungen ist proportional der Quadratwurzel des Druckes oder der Ausflufsgeschwindigkeit, und unabhängig vom Durchmesser der Oeffnung. Bewegung der Luft in Blasinstrumenten.

II. Die Töne wurden erst dann recht stark und deutlich, wenn Röhren über den runden Ausflufsöffnungen angebracht wurden, in welchen die Luft mitschwang. Auch dann blieb die Tonhöhe noch vom Druck abhängig, sie schien der Dicke der Platte proportional, von der Weite der Oeffnungen aber unabhängig zu sein. Masson classificirt die verschiedenen mittelst der nämlichen Röhre gehörten Töne folgendermafsen: 1) *Mehrere* Töne, tiefer als der theoretische Grundton. 2) Die theoretischen Töne der offenen Röhre. 3) Die theoretischen Töne der geschlossenen Röhre. 4) Unbestimmte Töne. 5) Die harmonischen Töne der theoretischen Welle. — Der Abstand zwischen zwei Schwingungsbäuchen oder zwei Schwingungsknoten war immer mit der Theorie übereinstimmend, wenn man die Abtheilung in der Nähe der Metallplatte ausnimmt, welche, entweder durch zwei Schwingungsbäuche, oder durch einen Schwingungsbauch und einen Schwingungsknoten abgegrenzt, immer kleiner als die entsprechenden Stücke der wahren Wellenlänge ist. Dennoch schwingt diese Abtheilung mit den übrigen im Einklang, und sie steht nach Masson mit diesen in einem einfachen Längenverhältnifs. — Bei Anwendung der nämlichen Röhren und Oeffnung können durch verschiedene Druckkräfte Töne hervorgerufen werden, die aber unter sich in harmonischen Verhältnissen stehen. Für den nämlichen Ton kann der Druck zwischen gewissen Grenzen schwanken; nicht die Höhe, sondern nur die Intensität ändert sich dabei. Eine Röhre kann mehrere gleichzeitige Töne hören lassen. Einer gewissen Oeffnung entspricht immer eine bestimmte Röhre, welche trotz der

Bewegung der Luft in Blasinstrumenten.

Aenderungen des Druckes nur Einen Ton giebt. Bei der Tonreihe, welche durch die einer geschlossenen Röhre entsprechende Formel ausgedrückt wird, ist die Halbwelle in der Nähe der kreisförmigen Oeffnung immer durch zwei Schwingungsbäuche begrenzt, wie Masson sagt, ohne dazwischen liegende Schwingungsknoten. Was der Verfasser über diese eigenthümliche Welle weiter hinzusetzt, ist uns völlig unverständlich geblieben; wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlung.

III. Masson führt an, dafs bei allen Abänderungen des Windbehälters und in den Dimensionen der Röhren, bei welchen das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser von 4 bis 40 wechselte, dafs bei Anwendung von Röhren aus Holz, Gutta-percha, Glas und Metall die Resultate constant dieselben geblieben seien. — Wenn die tonerregende Oeffnung zwischen zwei Röhren von gleichem Durchmesser, aber verschiedener Länge angebracht wurde, so schwangen beide Luftsäulen im Einklang, wenn sie sich in Unterabtheilungen von gleicher Länge zu theilen vermochten. Die eigenthümlichen Abtheilungen in der Nähe der Platte waren dann entweder auch gleich lang, oder die eine war doppelt so lang, als die andere. In jedem andern Falle tönte nur Eine Abtheilung.

IV. In dem vierten Theil der Abhandlung, welchen Masson unter dem Titel einer neuen Theorie der Pfeifen publicirt, bemerkt der Verfasser : 1) dafs das Mundstück einer Pfeife, von der Röhre getrennt, immer einen harmonischen Ton derselben gebe, wenn man den Druck nicht ändere; 2) dafs die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks immer in einem einfachen und im Allgemeinen harmonischen Verhältnifs zur Länge der Welle stehe; 3) dafs, wenn die drei Elemente, nämlich das Mundstück, die Röhre und die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks vereinigt seien, sie auch immer im Einklang schwingen; indem sich dieser durch gegenseitige Reaction der einzelnen schwingenden Theile herstelle. — Bezeichnet man die Länge der

Abtheilung in der Nähe des Mundstücks mit x, die Wellenlänge mit λ, die Länge der Röhre mit L, die Anzahl der in der Röhre enthaltenen Halbwellen mit n, endlich $\frac{\lambda}{x}$ mit p, so ist nach Masson die Formel

Bewegung der Luft in Blasinstrumenten.

$$2pL = \lambda(pn + 2)$$

der Ausdruck für alle Töne, welche eine offene Röhre geben kann. Wenn p = 2, die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks also eine Halbwelle ist, so erhält man aus $\lambda = \frac{2L}{n+1}$ die Reihe der Töne einer offenen Pfeife nach Bernoulli, wenn n eine ungerade, und die Reihe der Töne einer gedeckten Pfeife, wenn n eine gerade Zahl ist. In diesem letzteren Falle ist die Abtheilung in der Nähe des Mundstücks durch zwei Schwingungsbäuche begrenzt. Wenn n = 0, also nur Ein Schwingungsbauch am Ende der offenen Röhre vorhanden ist, dann giebt die Röhre verschiedene Fundamentaltöne, je nach dem Werthe von p, welcher von dem Mundstück, dem Druck und dem Volum der Röhre abhängig ist. Bezeichnet man mit R die Ergänzung von x zu einer Halbwelle, so wird die obige Formel $L + R = \frac{\lambda}{2}(n + 1)$. Einige Physiker haben, wie Masson sagt, angenommen, der Werth R sei für die nämliche Röhre ein constanter und ändere sich für Röhren von verschiedenem Durchmesser durch den Einflufs des Mundstücks. Andere nahmen an, die Schallgeschwindigkeit ändere sich in Röhren von verschiedenem Durchmesser. Masson selbst hat sich nun überzeugt, dafs keine dieser Annahmen richtig ist, da R sich manchmal mit dem Durchmesser der Röhre ändert, aber auch für die verschiedenen harmonischen Töne derselben Röhre Aenderungen unterworfen ist. Da Masson übrigens ein einfaches, überall gültiges Gesetz für jene Aenderungen nicht gefunden hat, so übergehen wir hier seine theoretischen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Betrachtungen.

Schwingungen von Luftsäulen.

N. Savart (1) hat neuere Untersuchungen darüber angestellt, wie die Schwingungszahl von Luftsäulen nicht nur von der Länge, sondern auch von der Dicke der Luftsäule abhängt. In einer zweiten Mittheilung (2) bemerkt er, dafs Bernoulli bei seiner Theorie tönender Luftsäulen nur Bewegungen der Theilchen parallel der Axe der Röhre angenommen habe. Diefs stimme mit der Wirklichkeit nicht überein. Nur in den Schwingungsbäuchen sei die Richtung der kleinen Oscillationen in der That der Axe der Säule parallel; da aber jede Verdichtung ein Bestreben der Theilchen erzeuge, sich von der Axe zu entfernen, jede Verdünnung ein Bestreben, sich der Axe zu nähern, so nehmen die Molecularoscillationen eine immer stärker geneigte Richtung gegen die Axe, bis sie in den Schwingungsknoten endlich rechtwinkelig gegen die Axe gerichtet seien. Ebenso müfsten durch transversale Schwingungen andere longitudinale hervorgerufen werden. N. Savart beruft sich bezüglich der experimentellen Begründung der vorgetragenen Sätze auf Versuche seines Bruders F. Savart, welcher gefunden hat, dafs longitudinal schwingende Stäbe an den Knotenpunkten merkliche Aenderungen in ihrer Dicke erleiden. Derselbe Akustiker mittelte ferner durch Aufstreuen von Sand auf die starren Wände schwingender Luftsäulen aus, dafs den Schwingungsbäuchen der Luftsäule Knotenlinien der starren Wände entsprechen, wie es die obige Ansicht über die Bewegungsrichtung der Lufttheilchen verlangt. N. Savart selbst hat bei Versuchen über die Reflexion von Schallwellen an glatten Wänden, wobei sich stehende Schwingungen, also auch Knotenflächen von fester Lage bildeten, gefunden, dafs an diesen Flächen die merklichste Schwingungsbewegung rechtwinkelig gegen die Fortpflanzungsrichtung der sich durchkreuzenden Wellen stattfand.

(1) Compt. rend. XXXVI, 540; Instit. 1853, 98. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1082; Instit. 1853, 218; Phil. Mag. [4] VII, 186.

Einfluſs der Bewegung von Schall- u. Lichtquellen auf Tonhöhe und Farbe.

Petzval (1) hat seine Ausstellungen (2) an der Doppler'schen Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne und der Aenderungen der Tonhöhe bewegter Tonquellen näher zu begründen gesucht. Er bemerkt, daſs Doppler eine rein geometrische Auffassung des Vorgangs seiner Erklärung zu Grunde gelegt habe, insofern diese eine plötzliche (explosionsweise) Bildung der Wellen durch den tönenden oder leuchtenden Körper und ferner ein durch die Translationsbewegung dieses letztern gar nicht afficirtes Mittel voraussetze, welche Voraussetzung gegen die Natur der Dinge streite. Mit Hülfe analytischer Entwickelungen zeigt Petzval, daſs sowohl die Doppler'sche Theorie, als die von der Annahme plötzlicher Wellenbildung befreite, welcher Ettingshausen (3) sich zuzuneigen scheine, in extremen Fällen, z. B. wenn man der Schallquelle gleiche oder gröſsere Geschwindigkeit, als die des Schalles, zuschreibe, zu absurden Resultaten führe. Diese würden erst vermieden, wenn man die durch Bewegung der Schall- oder Lichtquelle in der Luft oder im Aether hervorgerufenen Strömungen mit berücksichtige. — Wie Petzval die Controverse jetzt auffaſst, stellt er doch nicht mehr das Phänomen der Tonerhöhung oder Tonerniedrigung selbst bei heranrückender oder sich entfernender Schallquelle, wie es von Doppler vorausgesagt und durch das Experiment bestätigt wurde, in Abrede, wie dieſs bei der ersten Behandlung der Gegenstandes der Fall zu sein schien.

Wissenschaftliche Bestimmung der Temperatur.

Drobisch (4) hat eine theoretische Behandlung des practisch gebräuchlichen Tonsystems gegeben, welche wir wegen des mehr musikalischen als akustischen Interesses hier nicht näher mittheilen. Insofern Drobisch bemüht ist, zu zeigen, daſs bei jeder begrenzten Anzahl von Tönen (sei diese 12, 21, oder welche sonst) innerhalb der Octave mathematische Reinheit aller Intervalle zu erreichen un-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 699. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 81. — (3) Jahresber. f. 1852, 82. — (4) Pogg. Ann. XC, 353.

Wissenschaftliche Bestimmung der Temperatur.

möglich ist, hat er sich, wie es uns scheint, um den Beweis einer bereits überall anerkannten Thatsache bemüht. Die Ermittelung einer 21stufigen Tonleiter, welche, nur zwei verschiedenartige Intervalle enthaltend, sich *möglichst nahe* den Forderungen anpafst, welche das musikalische Gehör an eine enharmonische Tonleiter stellt, ist sinnreich ausgeführt. Die gefundene Tonleiter wird aber nicht practisch werden können, da sie, nur gleichschwebend für die diatonische Reihe, sich den Tonarten, welche auf den enharmonisch eingeschalteten Grundtönen ruhen, nicht zum Gebrauche bietet. — Eine durch ihre Klarheit und Allgemeinheit ausgezeichnete Untersuchung über die möglichen *wirklich gleichschwebenden* Temperaturen findet man in einem schon vor der Abhandlung von Drobisch erschienenen Werke von Opelt (1).

Anwendung der akustischen Gesetze in der Architectur.

Upham (2) hat eine Abhandlung publicirt über die Anwendung der Gesetze der Akustik auf die Construction solcher Räume, in welchen Reden gehalten werden und musikalische Productionen stattfinden sollen. Die Arbeit zeichnet sich mehr durch den Reichthum belehrender Beispiele aus, welche dem Verfasser aus dem Gebiete seiner Studien und aus eigenen Anschauungen zu Gebot gestanden haben, als durch klare Darlegung und Anwendung richtiger physikalischer Grundbegriffe. Eine interessante Erörterung giebt der Verfasser über den Einflufs, welchen die ungleichmäfsige Beschaffenheit der Luft, veranlafst durch fremdartige Gase und Dämpfe, durch Nebel oder ungleich erwärmte Schichten und Strömungen in der Atmosphäre, auf die Tragweite des Schalles äufsert. Die Tragweite der menschlichen Stimme, welche Upham nach den Beobachtungen Wyatt's bei mäfsiger Anwendung zu 92 Fufs nach Vorn, 75 Fufs nach der Seite und 30 Fufs im Rücken angiebt, wird unter günstigen atmosphärischen Zuständen,

(1) Allgemeine Theorie der Musik, Leipzig 1852, insbesondere S. 45 bis 58. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 215. 348; XVI, 21.

namentlich im Winter und so lange die Sonne unter dem Horizonte ist, selbst auf mehrere englische Meilen erhöht. Der Verfasser führt Beispiele an, dafs in Redesälen die Stimme des Redners an gewissen Plätzen nur darum unvernehmbar wurde, weil zwischen dem Redner und Hörer ein starker Strom heifser Luft, aus einem Heizungsapparat kommend, aufwärts ging. Anwendung der akustischen Gesetze in der Architectur.

De Quatrefages (1) spricht als Resultat einer ausführlichen Untersuchung über das Leuchten der wirbellosen Seethiere aus, dafs dasselbe bei manchen Thieren auf der Ausscheidung einer gewissen Substanz beruhe, welche der allmäligen Verbrennung unterliege; bei andern Thieren aber beruhe die Phosphorescenz auf einer Lebensthätigkeit, unabhängig von jeder materiellen Ausscheidung. Optik. Phosphorescenz.

Beer (2) hat die Lösung folgender photometrischer Probleme mitgetheilt. 1) Die Erleuchtung eines Flächenelementes durch den im Zenith desselben gedachten Vollmond. Hierbei ist angenommen, dafs der scheinbare Halbmesser der Sonne in allen Punkten der Mondscheibe einerlei Werth habe, dafs die Centra von Mond, Erde und Sonne auf einer Geraden liegen und die Erde die Strahlen der Sonne nicht auffange. Den Erleuchtungscoëfficienten des Mondes findet Beer aus Wollaston's Versuchen = 0,086 (3). 2) Erleuchtung durch die Phasen einer Sonnenfinsternifs, das erleuchtete Element senkrecht gegen die Verbindungslinie von Erde und Sonne gedacht. 3) Erleuchtung durch ein glühendes Ellipsoïd. 4) Erleuchtung durch eine glühende Gasmasse. Bei diesem Problem nimmt die photometrische Rechnung ganz die Form des Attractionscalculs an, wenn man die Gasmasse als vollkommen durchsichtig und in jedem ihrer Theile leuchtend voraus- Photometrie.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 193; XVI, 69, aus Annal. des sciences naturelles [3] XIV, 226; vgl. auch Edinb. phil. J. LV, 274. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 114. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 187.

Photometrie. setzt. Daher auch analoge Resultate erhalten werden; bringt man z. B. in die Höhlung einer Hohlkugel aus leuchtendem Gase, welche aus concentrischen, in jedem ihrer Punkte gleich stark leuchtenden Schichten besteht, ein Flächenelement, so wird dieses, welches auch übrigens seine Lage sein möge, auf beiden Seiten gleich stark erleuchtet. Schliefslich macht Beer auf eine Modification aufmerksam, welche in den Formeln für die sichtbare Helligkeit leuchtender Flächen wegen Aenderung der Pupillenweite anzubringen sein möchte. Wir sind auf den von dem genannten ausgezeichneten Optiker bei der Lösung der gedachten Probleme genommenen Gang hier nicht näher eingegangen, weil wir ohnehin auf eine seitdem von demselben Verfasser publicirte Schrift (1) zu verweisen haben, in welcher die gedachten Probleme in systematischem Zusammenhange mit vielen andern in einer bis jetzt noch nicht erreichten Klarheit und Vollständigkeit vorgetragen sind.

Ein neues Photometer ist von F. Bernard (2) beschrieben worden. Das Licht dringt durch eine 5 Millimeter weite Oeffnung in eine Röhre und wird durch zwei darin angebrachte Linsen parallel gemacht. Es fällt dann rechtwinkelig gegen die in einer zur Axe des Instrumentes normalen Ebene liegenden Kathetenflächen zweier gleichschenkliger rechtwinkeliger Glasprismen, deren Hypothenusenflächen einen rechten Winkel mit einander bilden und sich nach einer das Feld des Instrumentes halbirenden Kante berühren. Das Lichtbüschel wird in zwei Hälften nach entgegengesetzten Richtungen reflectirt und in einigen Centimetern Abstand von der Axe durch zwei Reflexionsprismen dieser Axe parallel gemacht. Nachdem nun die beiden Lichtbüschel durch Nikols polarisirt sind, kann man das eine derselben beliebige Medien, deren Absorptionskraft unter-

(1) Grundrifs des photometrischen Calculs, von August Beer, Braunschweig, 1854. — (2) Compt. rend. XXXVI, 728.

sucht werden soll, durchdringen lassen; beide Büschel werden durch zwei andere Nikols-analysirt, dann durch zwei Reflexionsprismen wieder rechtwinkelig gegen die Axe, und durch ein Doppelprisma, ähnlich dem zuvor beschriebenen, in der Richtung der Axe selbst nach dem Auge des Beobachters reflectirt. Eine kreisförmige Oeffnung ist zur Hälfte durch das eine, zur andern Hälfte durch das andere Büschel erleuchtet; mittelst einer Loupe erblickt man dieses kreisförmige Feld vergröfsert. — Wenn die beiden Systeme der polarisirenden und analysirenden Nikols anfänglich parallel standen und das eine Lichtbüschel dann durch Absorption geschwächt ist, so wird man den analysirenden Nikol, welcher von dem zweiten Strahl durchdrungen wird, um einen gewissen Winkel α drehen müssen, um gleiche Intensität in den beiden Hälften des Ocularfeldes wieder herzustellen. Die Intensitäten vor und nach der Absorption verhalten sich dann wie $1 : \cos^2 \alpha$. Die Drehungswinkel der analysirenden Nikols werden an Verticalhalbkreisen mittelst Nonien abgelesen. Photometrie.

Der Apparat ist gewöhnlich eingerichtet, Dicken von 31 Centimeter der absorbirenden Schichte aufzunehmen; für sehr schwach absorbirende Substanzen kann man indessen auch beliebig lange Säulen einschalten, indem man den Apparat zwischen je zwei Nikols auseinander nehmen und die Theile in gröfserem Abstande von einander aufstellen kann.

Um die Untersuchungen mit Licht verschiedener Brechbarkeit vornehmen zu können, braucht man den Apparat nur auf die Theile eines auf einen Schirm projicirten oder direct vom Prisma kommenden Spectrums zu richten. — Bernard hat den Apparat auch dazu eingerichtet, direct von der Quelle kommendes Licht mit solchem zu vergleichen, welches vorher an einer Fläche zurückgeworfen oder zerstreut wurde. Ist das Photometer nur für Messungen der Absorption bestimmt, so kann es vereinfacht werden, indem nur Ein polarisirender Nikol angewendet,

Photometrie. das durch denselben gegangene Licht dann durch ein Kalkspathprisma in zwei zu einander rechtwinkelig schwingende Büschel zerlegt wird, deren eines man durch die absorbirende Schicht gehen und in der Nähe des Oculars wieder, wie bei der vorher beschriebenen Construction, mit dem zweiten Büschel dicht zusammentreten läfst, so dafs jede der beiden Hälften des kreisförmigen Gesichtsfeldes durch je eines der beiden Büschel erleuchtet ist. Da beide Büschel bei freiem Durchgang gleiche Intensität haben, wenn die Schwingungsrichtung im Nikol den Winkel der Schwingungsrichtungen im Kalkspath halbirt, dann aber bei weiterer Drehung des Nikols beide Bilder ihre Intensität ändern, das eine im Verhältnifs des Sinusquadrats des Neigungswinkels, das andere im Verhältnifs des Cosinusquadrats des Neigungswinkels zu 1 steht, so hat man hier die Tangentenquadrate der Neigungswinkel zur Ausmittelung des Intensitätsverhältnisses in Rechnung zu nehmen.

Von dem Apparat, mittelst dessen Arago das Verhältnifs des von einer Glasplatte unter verschiedenen Einfallwinkeln zurückgeworfenen und durchgelassenen Lichtes gemessen hat, ist eine detaillirte Beschreibung und Abbildung erschienen (1).

Babinet (2) beschreibt ein Photometer mit folgenden Worten : Um zwei Lichtquellen zu vergleichen, beleuchtet man nach einander ein mattes Glas mit denselben. Die Strahlen gehen in schiefer Richtung durch einen Glassatz und erhalten dadurch die Eigenschaft, die Halbkreise eines Soleil'schen Polariscops mit Doppelplatten zu färben. Mit einer dritten Lichtquelle beleuchtet man ein zweites mattes Glas, welches so aufgestellt wird, dafs seine Strahlen die Farben, welche die erste Lichtquelle hervorbrachte, neutralisiren. Indem man die dritte Lichtquelle dann unverrückt läfst, ersetzt man die erste durch die zweite,

(1) Instit. 1854, 11. — (2) Compt. rend. XXXVII, 774; Instit. 1853, 402.

welche man so weit entfernt oder nähert, bis wieder eben die Farben durch die dritte Lichtquelle ausgelöscht werden. Das Verhältnifs der Quadrate der Abstände der ersten Lichtquellen in diesen beiden auf einander folgenden Versuchen ist das Verhältnifs der Intensitäten. Babinet beschreibt weiter, wie man verfahren solle, wenn man die zu vergleichenden Lichtquellen dem Instrument nicht beliebig nähern kann. Photometrie.

Geschwindigkeit des Lichtes.

Arago (1) hat eine im Jahre 1810 verfafste, seitdem verloren gegangene, neuerdings aber wieder aufgefundene Abhandlung veröffentlicht, worin er die Versuche beschreibt, welche er in den Jahren 1809 und 1810 anstellte, um zu entscheiden, ob das von verschiedenen cölestischen Quellen herkommende Licht gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitze. Arago wählte hierzu die einfache Methode, zu untersuchen, ob die von jenen Quellen kommenden Strahlen eine gleiche Ablenkung durch das nämliche achromatische Prisma erleiden. Wenn auch hier nicht näher auf diese Arbeit, deren Resultate nach den jetzt allgemein angenommenen Vorstellungen der Wellentheorie nicht mehr die frühere Bedeutung besitzen, eingegangen werden kann, so werden wir andererseits doch nicht nöthig haben, die Lectüre einer Abhandlung zu empfehlen, welche durch die geschichtlichen Mittheilungen über die Messung der Lichtgeschwindigkeit sowohl, als durch das unverkennbare Gepräge des Genius anzieht, welcher den drei und zwanzigjährigen Astronomen schon damals einen hohen Rang unter den Naturforschern einnehmen liefs; einen Rang, welchen Arago bis zu seinem am 2. October 1853 erfolgten Tode in so glänzender Weise behauptete.

Erler (2) hat die Berichtigung eines Irrthums bezüglich der Geschichte der Bestimmung der Lichtgeschwindig-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 180; Compt. rend. XXXVI, 38; Instit. 1853, 28; Arch. ph. nat. XXII, 369. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 538.

Geschwindigkeit des Lichtes.

keit gegeben, welcher sich aus Delambre's Geschichte der Astronomie II, 653 in Humboldt's Kosmos III, 91 und 125 übertragen hatte, und durch welchen Horrebow und Cassini eine fehlerhaftere Annahme bezüglich der Lichtgeschwindigkeit unterlegt war, als diese Astronomen in der That gemacht hatten. Humboldt (1) hat die von Erler gegebene Verbesserung ausdrücklich anerkannt.

Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Ångström (2) hat Betrachtungen über die Frage angestellt, ob die Schwingungen des polarisirten Lichtes rechtwinkelig oder parallel zur Polarisationsebene erfolgen. Er neigt sich der ersteren (Fresnel'schen) Ansicht zu, und entnimmt Wahrscheinlichkeitsgründe dafür 1) aus den Absorptionsverhältnissen der Wärmestrahlen in Krystallen, über welchen Gegenstand er einige neue Beobachtungen mittheilt; 2) aus der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme in verschiedenen Richtungen; 3) aus der durch Compression der Krystalle hervorgerufenen Circularpolarisation; 4) aus den Erscheinungen der Diffusion des Lichtes an rauhen Flächen. Wir gehen nicht näher auf den Inhalt der einzelnen Abschnitte ein, da ein entscheidendes Resultat doch nicht in denselben gewonnen wird. Nur das wollen wir noch bemerken, daſs die Annahme einer Abhängigkeit im Verhalten eines Strahls (bezüglich der Geschwindigkeit, Absorption u. s. w.) nicht bloſs von der Beschaffenheit des Aethers in der Richtung der Schwingungen, sondern auch von derjenigen in der Richtung des Strahles, den aus den Absorptionsverhältnissen in Krystallen entnommenen Beweis für die zur Polarisationsebene rechtwinkelige Stellung der Schwingungen Nichts von seinem Bündigen nehmen kann. Nur dann, wenn man annimmt, daſs das Verhalten des Strahls vorzugsweise durch die Beschaffenheit des Aethers senkrecht zur Schwingungsrichtung *und* zum Strahle bedingt werde, wird der schon länger bekannte und von Haidin-

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 352. — (2) Pogg. Ann. XC, 582, aus Oefersigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, 1853, Nr. 6.

ger (1) in neuerer Zeit reproducirte und mit mehreren Exempeln belegte Beweis illusorisch.

Transversalschwingungen des Lichtes.

E. E. Schmid (2) bemerkt, dafs die Lücke, welche Verdet (3) in dem Fresnel'schen Beweise für die Transversalschwingungen des Lichtes rügte und auszufüllen bestrebt war, schon früher von ihm in seinem : Versuche einer inductorischen Entwickelung der Undulationstheorie (4) nachgewiesen und in kürzerer und zugleich allgemeinerer Art ausgefüllt worden sei.

Neue Theorie der Lichtbewegung.

Rankine (5) hat den Versuch gemacht, eine neue Theorie der Bewegung des Lichtes aufzustellen. Er macht darauf aufmerksam, dafs die Erscheinungen dahin geführt hätten, dem Aether einen unendlich gröfseren Widerstand gegen Zusammendrückung als gegen eine gegenseitige Verschiebung der Theilchen beizulegen, so dafs daraus die Abwesenheit wirksamer Longitudinalschwingungen folge. Aber jene Eigenschaft lasse sich kaum mit dem äufserst geringen Widerstand in Uebereinstimmung bringen, welchen die Himmelskörper durch den Aether erfahren. — Eine weitere Schwierigkeit der seitherigen Theorie findet Rankine darin, dafs sowohl die Ableitung der Reflexionsformeln von Cauchy, Green und Haughton, welche so nahe mit Jamin's experimentellen Bestimmungen übereinstimmen, als gewisse Experimente von Stokes (6) über die Beugung geradlinig polarisirten Lichtes es als ausgemacht erscheinen lassen, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahls allein von der Transversalelasticität in Richtung der Schwingung (rechtwinkelig zur Polarisationsebene), nicht aber von der Elasticität in Richtung der Fortpflanzung abhänge. Dieser Schlufs, welcher durch die optischen Erscheinungen nothwendig bedingt werde, stimme nicht

(1) Jahresber. f. 1852, 150. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 351. — (3) Jahresber. f. 1851, 181. — (4) Pogg. Ann. LVI, 400. — (5) Phil. Mag. [4] VI, 403. — (6) Jahresber. f. 1850, 185; ausführlich in Cambridge Transact. IX.

Neue Theorie der Lichtbewegung.

überein mit den Gesetzen der Fortpflanzung transversaler Vibrationsbewegung in einer elastischen Krystallmasse oder überhaupt in einem Körper, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der mit der Richtung wechselnden Elasticität abhängig sei.

Um diese verschiedenen Schwierigkeiten zu vermeiden, wendet sich Rankine einer ganz neuen Hypothese zu. Das Lichtmedium besteht dieser Hypothese zu Folge aus einzelnen im Raum vertheilten Atomen mit drei zu einander rechtwinkeligen und mit Polarität in der Art begabten Axen, dafs die entsprechenden Axen verschiedener Atome sich stets einander parallel zu richten streben. Das geradelinig polarisirte Licht besteht in einer Oscillationsbewegung der Atome um eine zur Fortpflanzungsrichtung rechtwinkelige Axe. Dieselben Atome sollen auch durch alle Körper zerstreut vorkommen, als Molecularkerne, deren Vertheilung und Bewegung gegen einander übrigens durch ganz andere Kräfte bewirkt werde, als die Polarität, welche die Uebertragung der Oscillationsbewegung um die Molecularmittelpunkte vermittele. Rankine hat zwar die Hauptklassen der optischen Erscheinungen, die Beugung des geradelinig polarisirten Lichtes, die Gesetze der Doppelbrechung, die der Zurückwerfung und einfachen Brechung auf mathematischem Wege aus seiner Hypothese hergeleitet, aber die Arbeit liegt nur auszugsweise vor. Wir glauben weitere Mittheilungen bis zur ausführlicheren Publication verschieben zu dürfen. — Der Zustand der circularen und elliptischen Polarisation, welcher betrachtet werden kann als zusammengesetzt aus Oscillationen in verschiedener Phase um zwei transversale Axen, wird nach Rankine erzeugt durch eine Art von Nutation der longitudinalen Axen der das Licht fortpflanzenden Atome. Die Richtung der Nutation und die Gestalt des Kreises oder der Ellipse, welche die Endpunkte jener longitudinalen Axen beschreiben, characterisiren den Polarisationszustand. Es empfiehlt die neue Hypothese nicht, dafs solche Hülfsannahmen nöthig werden in

Fällen, in welchen man seither mit Deductionen nach den Gesetzen der Mechanik ausreichte.

Beugung des Lichtes.

Brougham (1) hat seine Beobachtungen über Beugung des Lichtes fortgesetzt und glaubt, dafs manche seiner Resultate sich mit Fresnel's Theorie der Beugung nicht vereinigen lassen. — Powell (2) hat Bemerkungen zu der Arbeit Brougham's mitgetheilt.

N. Rood (3) beschreibt eine Methode, die verschiedenen elementaren Beugungsphänomene durch kreisförmige Oeffnungen, feine Spalten, Gitter, sowie die Fransen an scharfen Kanten und im Schatten feiner, undurchsichtiger, punktförmiger oder linienförmiger Körper im zusammengesetzten Mikroscope zu beobachten.

Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes.

Haughton (4) hat gezeigt, dafs Green (5) bei der im Jahre 1837 gegebenen Herleitung der Intensitätsformeln für das reflectirte Licht nicht, wie Cauchy (6) behauptete, von wesentlich andern Grundlagen ausgegangen ist, als der letztere Mathematiker. Beide nehmen aufser den Transversal- auch Normalschwingungen an; letztere werden zwar in geringem Abstand von der Grenzfläche zweier Mittel unmerklich, jedoch nicht ohne vorher einen Einflufs auf die Phase der transversalen Oscillationen geäufsert zu haben. Green und Cauchy nehmen die Gleichheit der Schwingungen in den an einander grenzenden Mitteln an, sowie die Continuität der Bewegung, welche letztere Annahme Green durch Gleichsetzung der Coëfficienten in der von Lagrange für beide Körper entwickelten Function eingeführt hat. Dafs die Endausdrücke, welche beide Mathematiker erhalten, dennoch verschieden sind, rührt nach Haughton von der verschiedenen Art her, wie die Bedingung des Erlöschens der Normalvibrationen von ihnen

(1) Phil. Mag. [4] VI, 148; Compt. rend. XXXVI, 691. — (2) Instit. 1853, 52. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 327. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 81. — (5) Transact. of the Cambridge Philos. Soc. VII, Part I. — (6) Compt. rend. XXVIII; vgl. Jahresber. f. 1849, 93.

Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes.

in die beiden andern Bedingungsgleichungen eingeführt wurde. Bezeichnen J und J' die Amplituden der senkrecht und parallel der Einfallebene schwingenden Composanten des zurückgeworfenen Strahls, e und e' die Phasenunterschiede zwischen dem einfallenden und gebrochenen, sowie zwischen dem zurückgeworfenen und gebrochenen Strahl, i und r den Einfall- und den Brechungswinkel, ist ferner $Q = \frac{n^2 + 1}{(n^2 - 1)^2}$, wo n den Brechungscoëfficienten bezeichnet, so findet Green : $\cot e = Q\,(n^2 \cot i + \cot r)$; $\cot e' = -\,Q\,(n^2 \cot i - \cot r)$ (1.) Da das senkrecht zur Einfallebene schwingende Licht keine Phasenänderung erleidet, so ist $e' - e$ als der Phasenunterschied zu betrachten, welcher den beiden Composanten durch die Zurückwerfung ertheilt wird. Berechnet man die Gröfse $\frac{e' - e}{180}$, welche Jamin (1) zur Vergleichung seiner Beobachtungsresultate mit Cauchy's Formeln gewählt hat, mittelst der obigen Formeln Green's, so findet man sehr beträchtliche Abweichung der letzteren von der Beobachtung. Dagegen stellt sich eine Uebereinstimmung eben so befriedigend als mittelst Cauchy's Formeln her, wenn man den obigen Ausdruck für die Gröfse Q aufgiebt und diese Gröfse mittelst der Beobachtungsresultate selbst berechnet. Sowohl der obige Ausdruck für den Phasenunterschied, als die Green'sche Formel für das Intensitätsverhältnifs der beiden Hauptcomposanten des reflectirten Strahles, nämlich :

$$\frac{J'^2}{J^2} = \frac{Q^2 \cos^2 (i + r) + \sin^4 r \operatorname{cosec}^2 (i - r)}{Q^2 \cos^2 (i - r) + \sin^4 r \operatorname{cosec}^2 (i + r)} \quad (2)$$

geben für das durchsichtige Schwefelarsenik sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmende Resultate, wenn für Q der Werth 2,55, anstatt dem aus $n = 2{,}454$ nach dem oben gegebenen Ausdruck berechneten Werthe 0,278 angenommen wird. Die Green'schen Intensitätsformeln lassen sich

(1) Jahresber. f. 1850, 138.

aber auf die entsprechenden von Cauchy (1) entwickelten Ausdrücke nicht zurückführen. Formeln für die Intensität des reflectirten Lichtes.

Um dem bis jetzt empirisch gefundenen, scheinbar willkürlichen Werthe von Q eine theoretische Unterlage zu geben, nimmt Haughton die ganze Ableitung der Intensitätsformeln von Neuem vor und zeigt, dafs es genügt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten g und g' der Normalvibrationen in beiden an einander grenzenden Mitteln nicht absolut unendlich, sondern nur sehr grofs anzunehmen, um einen neuen Ausdruck für Q zu erhalten. Haughton findet:

$$Q = \frac{\sqrt{1 - n^2 \varepsilon^2} + n^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{(n^2 - 1)^2},$$

worin ε eine kleine, der Geschwindigkeit g umgekehrt proportionale Gröfse bedeutet.

Im Uebrigen stimmen seine Resultate mit Green's Gleichungen (1) und (2) überein. Ob nun diese oder die Cauchy'schen Formeln den Vorzug verdienen, diefs kann, da die Beobachtungen durch beide gleich gut wiedergegeben werden, wie Haughton bemerkt, erst dann entschieden werden, wenn man über den Molecularzustand an der Grenzfläche zweier Mittel nicht mehr blofse Hypothesen, sondern experimentelle Daten haben wird.

Metallspiegel.

Eine Mittheilung von Sollitt (2), sowie dazugefügte Bemerkungen von Scoresby, Stevelly, Varley und Lassell betreffen die Zusammensetzung von Metallspiegeln, sowie die besten Mittel, denselben eine genau parabolische Form zu geben.

Magische Spiegel der Chinesen.

Maillard (3) hat durch Lerebours aus einer Daguerrotypplatte einen Spiegel anfertigen lassen, welcher die nämliche Eigenthümlichkeit besitzt, wie die magischen Spiegel der Chinesen (4). Es wurde die Platte, nachdem vertiefte Figuren auf der Kupferseite eingeschnitten waren,

(1) Jahresber. f. 1850, 142. — (2) Instit. 1853, 362 f. — (3) Compt. rend. XXXVII, 178; Instit. 1853, 285. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 212.

Magische Spiegel der Chinesen.

auf der Drehbank rund getrieben und polirt. Der geringere Widerstand auf den Punkten, welche den vertieften Figuren gegenüberliegen, läfst geringe, dem Auge nicht erkennbare Ungleichheiten der Oberfläche entstehen, und dieselben sind hinreichend, die Figuren im Reflexbild der convexen Oberfläche sichtbar zu machen.

Metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen.

Stokes (1) verwahrt sich gegen die Auslegung, welche seinen der Versammlung britischer Naturforscher zu Belfast vorgelegten Beobachtungen über Absorption und metallische Reflexion an Safflorroth, dem s. g. Herapath's Salz und Eisenglanz, in Moigno's Cosmos gegeben worden, als wenn dieselben dem Haidinger'schen Gesetz des complementären Verhaltens der Oberflächen- und der durchgelassenen Farbe widersprächen. Er bemerkt weiter, dafs, wenn auch bezüglich jenes Gesetzes und der es begründenden Beobachtungen Haidinger unstreitig die Priorität gebühre, er die bezüglichen Erscheinungen unter einem neuen Gesichtspunkt aufgefafst habe. — Viele nicht metallische Substanzen, manche davon organischen Ursprungs, zeigen metallische Reflexion, d. h. in der Nähe der Hauptincidenz behauptet nicht nur die in der Einfallebene schwingende Composante (die Schwingungen rechtwinkelig zur Polarisationsebene angenommen) eine merkliche Gröfse, sondern sie ist auch gegen die rechtwinkelig zur Einfallebene schwingende Composante in ihrer Phase verzögert, so dafs das reflectirte Licht theilweise elliptisch polarisirt ist. Bei solchen der hier gedachten Substanzen, welche zugleich chromatische Absorption zeigen, welche also das durchgehende Licht färben, fand Stokes die in der Einfallebene schwingende, also in ihrer Phase verzögerte Composante für sich, dem durchgehenden Lichte complementar, so dafs die in jener Composante enthaltenen und in ihrer Phase vorzugsweise verzögerten Farben auch vorzugsweise von der Absorption

(1) Phil. Mag. [4] VI, 393; Arch. ph. nat. XXIV, 62; Pogg. Ann. XCI, 300.

in dem Mittel selbst getroffen werden. In Beziehung auf diese Strahlen also hat das betreffende Mittel alle Eigenschaften eines Metalles. Der genannte Forscher macht übrigens darauf aufmerksam, dafs das Haidinger'sche Gesetz nur unter einer gewissen Beschränkung Gültigkeit haben könne, da das durchgehende Licht häufig mit der zunehmenden Dicke nicht nur seine Intensität, sondern auch seine Farbe ändere (wie z. B. bei Chromsalzen, Lösungen von Chlorophyll), während die reflectirte Farbe schon bei sehr geringer Dicke der Substanz keine bemerkbare Aenderung mehr erleide. Die Farbe des von einer so dünnen Schichte durchgelassenen Lichtes müfste hiernach, von dem reichlich mitgehenden Weifs entkleidet, die eigentlich complementare zur Reflexionsfarbe sein.

Metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen.

Stokes führt ein Verfahren an, die metallische Reflexion eines der gedachten Mittel für sich zum Vorschein zu bringen; es besteht darin, das Mittel mit einem durchsichtigen Körper von nicht zu verschiedener Brechkraft in Berührung zu bringen, da alsdann bei sehr geschwächter allgemeiner Reflexion die chromatische Metallreflexion sichtbar wird. Wenn man Safflorroth mit etwas Wasser auf Glas bringt und das Wasser verdunsten läfst, so erhält man eine dünne Schichte, welche an ihrer oberen Seite Gelbgrün, an ihrer unteren, das Glas berührenden Seite ein schönes Blaugrün reflectirt. Die letztere Farbe scheint der durchgelassenen complementar zu sein. Aehnliches beobachtet man, wenn man eine kleine Menge Lösung von Quadratit (Magnesium-Platincyanid) auf Glas auftrocknen läfst. — Wie überhaupt doppelbrechende Körper von metallischer Reflexion meist Polychroïsmus, also Doppelabsorption und, damit in Verbindung stehend, doppelt metallische Reflexion zeigen, so sind insbesondere die Platincyanide interessant, da sie aufser den genannten Eigenschaften auch orientirte Fluorescenz (Doppelfluorescenz) zeigen (vgl. S. 169).

Fiel geradelinig polarisirtes Licht unter einem Azimut von 45° auf einen Eisenglanzkrystall und wurde das reflec-

Metallische Reflexion an nicht metallischen Substanzen.

tirte Licht mit einem Nikol'schen Prisma und einer Kalkspathplatte untersucht, so zeigte sich, bei Anwendung verschiedener absorbirender Medien, der Character der elliptischen Polarisation im rothen Licht zwar schon merklich, viel beträchtlicher aber bei den brechbareren Farben. In sehr dünnen Schichten läfst der Eisenglanz blutrothes Licht durch. In der Nähe der Hauptincidenz bemerkt man im reflectirten Lichte, wenn man dasselbe mit einem analysirenden Nikol möglichst zu verlöschen sucht, einen Rest von bläulicher Färbung. Alle diese Beobachtungen bestätigen die oben ausgesprochenen Sätze und zeigen, dafs der Eisenglanz eine derjenigen Substanzen ist, welche den Uebergang zwischen der vollständigen Absorption in Metallen und der mannichfaltigen auswählenden Absorption solcher Körper, wie das Safflorroth, bilden, während allen die metallische Reflexion gemeinsam ist. — Eine höchst merkwürdige Beobachtung hat Stokes an dem übermangans. Kali in gelöster und fester Form angestellt. Wenn das durch eine blasse Lösung gegangene Licht mit einem Prisma analysirt wird, so bemerkt man fünf deutliche dunkele Absorptionsstreifen im grünen Theile des Spectrums, den ersten neben dem Streifen D nach der Seite der brechbareren Strahlen hin, den letzten mit der Linie F zusammenfallend. Nun liefs Stokes Sonnenlicht auf die Fläche eines Krystalls von übermangans. Kali fallen und nach der Reflexion so durch eine Spalte gehen, dafs man durch einen Theil der letzteren das von der spiegelnden Unterlage des Krystalls zurückgeworfene Licht erblickte. Bei Zerlegung des hellen Bandes durch das Prisma konnte Stokes die Maxima und Minima im krystallreflectirten Lichte mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien im Spectrum des gewöhnlich reflectirten Lichtes vergleichen. Er erblickte vier glänzende Streifen, getrennt durch Räume geringerer Intensität, und die ersteren entsprachen ihrer Lage nach den dunkeln Streifen, welche in dem durch die Lösung gegangenen Licht gesehen werden. Wenn bei beträchtlichem Einfall-

winkel das reflectirte Licht mit einem Nikol analysirt wurde, so erschienen die hellen Streifen kaum oder gar nicht im rechtwinkelig zur Einfallebene schwingenden Lichte, während das in der Einfallebene schwingende Licht nur aus jenen glänzenden Streifen bestand.

Brennlinie durch Brechung an einem Kreise.

Cayley (1) bemerkt, dafs Laurent (2) gezeigt habe, dafs in gewissen Fällen die Diakaustik eines Kreises mit der Katakaustik identisch werde; er selbst beweist nun nach einer ähnlichen Methode, wie sie Gergonne (3) für den Beweis von Laurent's Satz anwandte, dafs die nämliche Diakaustik aus *sechs* verschiedenen Systemen des leuchtenden Punktes, des Kreises und eines Brechungsindex entstehe. Bezüglich der Ausführung des Beweises verweisen wir auf die Abhandlung.

Farben dicker Platten.

Stokes (4) hat eine gemeinsame Theorie gegeben, einerseits der Farbenringe, welche Newton und nachher der Herzog von Chaulnes an Hohlspiegeln beobachteten und welche den Namen der Farben dicker Platten erhalten haben, und andererseits der Farbenstreifen, welche Whewell (5) an ebenen Spiegeln mit etwas getrübter Oberfläche wahrgenommen hatte. Nicht nur ist der gemeinschaftliche Entstehungsgrund dieser beiden Phänomene auf das Klarste erörtert, sondern die Untersuchung von Stokes ist auch in einer Allgemeinheit geführt, welche die Erscheinung in allen Phasen umfafst, so dafs sie als eine erschöpfende Theorie der Farben dicker Platten anzusehen ist.

Zur Anstellung des Versuchs empfiehlt Stokes den Spiegel mit einer Mischung von drei Theilen Wasser mit einem Theil Milch zu bedecken und dann senkrecht vor ein Feuer zu halten, wo der gröfste Theil des Gemisches abläuft und der Rest in wenigen Minuten eintrocknet. Um die Whewell'schen Streifen deutlich zu erblicken, müsse

(1) Phil. Mag. [4] VI, 427. — (2) Gergonne's Ann. XVIII, 1. — (3) Ebendaselbst S. 48. — (4) Pogg. Ann. Ergänzb. III, 546, aus Trans. of the Cambr. Phil. Society, Vol. IX, Part II. — (5) Jahresber. f. 1851, 147.

Farben dicker Platten.

das Bild der Flamme deutlich gesehen werden, daher kurzsichtige Personen eine Brille nöthig haben. Newton erhielt die Ringe, indem er Sonnenlicht durch ein Loch in einem im Krümmungscentrum des Spiegels aufgestellten Kartenblatt auf den Spiegel fallen liefs; und zwar diente das Kartenblatt selbst als der die Erscheinung auffangende Schirm. Stokes bemerkt, dafs, wenn man eine kleine Flamme ins Spiegelcentrum setze, so dafs sie mit ihrem umgekehrten Bilde zusammenfalle, und das Auge in die deutliche Sehweite hinter diesen Ort bringe, man ein äufserst prächtiges Ringsystem die Flamme umgeben sehe, welche wie ein körperlicher Gegenstand eine feste Lage im Raume zu behaupten scheine, auch wenn man das Auge hin- und herrücke. Durch Seitenbewegungen der Flamme kann man die mannichfaltigsten Erscheinungen hervorrufen und sich zugleich unabhängig von jeder Theorie überzeugen, dafs die Ringe in dem Newton'schen Versuch und die Streifen, welche Whewell beobachtete, von gleicher Natur sind. Der wahre Entstehungsgrund ist zuerst von Young (1) angegeben worden; es ist die Interferenz zwischen zwei Strahlenbündeln, deren erstes an der Vorderfläche des Spiegels durch die trübenden Theilchen eines Spiegelelementes (durch Beugung) zerstreut, dann, in den Spiegel eindringend, regelmäfsig zurückgeworfen und gebrochen, deren zweites dagegen, durch die Zwischenräume der trübenden Theilchen in den Spiegel dringend, zuerst regelmäfsig gebrochen und zurückgeworfen, beim Austritt alsdann an den trübenden Theilchen zerstreut wird.

In dem ersten Abschnitt berechnet Stokes den Gangunterschied der beiden an einem Punkt des Ringsystems interferirenden Strahlenbüschel unter der Voraussetzung, dafs der Hohlspiegel aus einer Linse gebildet werde, welche vorn getrübt, hinten mit Amalgam belegt ist. Es ist zwar hierbei nöthig, einen bestimmten Punkt der getrübten Fläche

(1) On the theory of light and colours, Phil. Trans. 1802.

Farben dicker Platten.

ins Auge zu fassen, dessen Coordinaten in einer zur Spiegelaxe senkrechten Ebene in Beziehung auf den Axenpunkt x, y sein mögen. Allein damit die Ringe in voller Deutlichkeit sich ausbilden, ist erforderlich, dafs der Phasenunterschied der verschiedenen Strahlenpaare, welche von verschiedenen Punkten der getrübten Fläche nach dem nämlichen Punkte des Ringsystems gelangen, gleich sei. Aus der Forderung, dafs der Gangunterschied unabhängig von x und y sei, ergiebt sich das Resultat, dafs die Ringe am Deutlichsten gebildet werden, wenn der Lichtpunkt und der Schirm vom Spiegel einen Abstand haben gleich dem der coïncidirenden conjugirten Brennpunkte. Gerade dann erscheinen auch die Ringe, wenn sie nicht auf einem Schirm aufgefangen, sondern frei in der Luft schwebend betrachtet werden, wie fest, eben weil die Verzögerung unabhängig von x und y ist, ein gegebener Punkt der Ringe also derselben Farbenordnung angehörig bleibt, gegen welchen Punkt der Spiegelfläche er auch projicirt gesehen werden möge.

Die entwickelten Formeln ergeben ferner, dafs bei einer von der angegebenen Lage abweichenden Stellung der Lichtquelle (als welche Stokes eine kleine Lichtflamme oder ein durch eine Linse entworfenes Sonnenbildchen anwendet) doch immer wenigstens ein gewisser Sector des Ringsystems in der Nachbarschaft des Bildes der Lichtquelle deutlich erscheint, und die Beobachtung bestätigt diese Ableitung der Theorie.

Was das Gröfsenverhältnifs und die Farbenfolge der Ringe betrifft, so erhält man, die Lichtquelle und Ringe im Abstand c des Spiegelcentrums angenommen, die Formel :

$$e_{,} = \sqrt{\frac{\mu\lambda}{t}} \cdot c$$

wo $e_{,}$ den Radius des ersten Rings, für welchen der Gangunterschied gleich einer Lichtwelle λ, μ den Brechungscoëfficienten der Glasmasse, t die Dicke des Glases bedeutet.

Farben dicker Platten.

Für den hellen Ring der n^{ten} Ordnung ist $e_n = e_1 \sqrt{n}$. Die Farbenfolge ist dieselbe, wie die der speciell so genannten Newton'schen Farbenringe im durchgelassenen Lichte. Im weifsen Licht sieht man nur etwa 8 Ringe, mit einem Prisma dagegen oder bei Anwendung homogenen Lichtes eine unbegrenzte Zahl. — Wenn der Lichtpunkt aufserhalb der Axe liegt, so ist die achromatische Linie, welche dem Gangunterschied Null entspricht und vorher auf einen Punkt reducirt war, ein um die Axe concentrischer Kreis, in welchem ein Durchmesser zu Endpunkten die Lichtquelle und ihr Bild hat. Von jenem achromatischen Kreise aus steigen die Farbenordnungen nach Innen und nach Aufsen in concentrischen Kreisen an, deren Zahl im Innern übrigens eine beschränkte ist. Da von der inneren zur äufseren Grenze einer gegebenen Franse das Quadrat des Radius eine bestimmte Zunahme erfährt, so folgt, dafs die von einer Ringfranse bedeckte Fläche eine constante, d. h. dafs sie unabhängig von dem senkrechten Abstande des Lichtpunktes von der Axe ist. Die Breite der Franse einer bestimmten Ordnung mufs also immer abnehmen, je mehr ihr Durchmesser wächst, indem gleichzeitig der achromatische Kreis sich erweitert. Die feineren Fransen lassen sich nur bei Anwendung einer feinen, intensiv leuchtenden Lichtquelle erkennen.

In dem zweiten Abschnitt behandelt Stokes die in einem getrübten Planspiegel gesehenen Streifen, und zwar leitet er zuerst die bezüglichen Formeln als specielle aus denjenigen für den Hohlspiegel ab, indem er den Krümmungshalbmesser unendlich grofs annimmt. Die Beleuchtung an einem gegebenen Punkt des Streifensystems wird durch einen Kegel bestimmt, welcher in jenem Punkt seine Spitze und die Pupille zur Grundfläche hat.

Deutlich sind die Streifen offenbar dann, wenn für alle Aenderungen von x, y auf der getrübten Fläche innerhalb der Grenze des eben definirten Kegels der Gangunterschied sich nur um einen kleinen Bruchtheil einer Wellenlänge

Farben dicker Platten.

ändert, und es ergiebt sich, dafs dieses Verhältnifs dann eintritt, wenn der Beobachter das Bild der Lichtquelle scharf begrenzt erblickt. Bei Bestimmung der Form und Gröfse der Streifen kann die Pupille als ein Punkt angenommen werden. Uebrigens leitet Stokes zum Zweck jener Bestimmung die Formeln für das Phänomen der Streifen im ebenen Spiegel noch besonders her, ohne vom Hohlspiegel auszugehen, wodurch zugleich die in dem letzten Falle eingeführten Näherungen wegbleiben und die Formeln ganz allgemein werden. Diese Formeln lehren, dafs die Fransen ein System concentrischer Kreise sind. Verbindet man das Auge mit dem Lichtpunkt und seinem Bilde, und verlängert die erstere Linie bis zum Spiegel, verbindet dann die Durchschnittspunkte beider Geraden mit dem Spiegel, so ist die Mitte dieser Verbindungslinie das Centrum des Systems. Es ist klar, dafs hiernach, wenn der Lichtpunkt rechts von dem aus dem Auge auf den Spiegel gefällten Perpendikel und zwar vor dem Auge liegt, die Kreise nach Rechts concav sein müssen; dafs sie, während der Lichtpunkt neben und hinter das Auge rückt, in gerade und endlich in nach Links concave Streifen übergehen müssen. Die achromatische Linie des Systems geht durch die beiden genannten Durchschnittspunkte, was aber durch die Beobachtung nur dann bestätigt werden kann, wenn der Lichtpunkt vor dem Auge und nicht weit seitlich liegt, weil aufserdem die Ringe nicht weit genug reichen. Wenn der Lichtpunkt auf dem vom Auge zum Spiegel gefällten Perpendikel liegt, schwindet die achromatische Linie in einen Punkt zusammen, die Streifen werden concentrische Kreise von der Farbenfolge der durchgelassenen Newton'schen Ringe; sie dehnen sich bis ins Unendliche aus, und erscheinen dann wieder, während der Lichtpunkt bis zum Auge und dann hinter dasselbe zurück rückt.

Stokes giebt die Formeln für das Anwachsen der Durchmesser und das Gesetz der Fransenbreiten der verschiedenen Farbenordnungen. Er beschreibt ferner aus-

Farben dicker Platten.

führlich, wie alle angeführten Folgerungen der Theorie durch das Experiment bestätigt werden können. Selbst den vorzugsweise interessanten Fall, in welchem die Lichtquelle auf dem vom Auge zum Spiegel gezogenen Perpendikel sich durch das Auge bis hinter dasselbe bewegt, wufste Stokes der Beobachtung zugänglich zu machen, indem er als Lichtquelle das durch einen kleinen Concavspiegel concentrirte Sonnenlicht anwandte und zwischen jenem und dem ebenen Spiegel ein durchsichtiges Planglas unter 45° Neigung aufstellte. In diesem erblickt man die Ringe in einer gegen das einfallende Strahlenbüschel senkrechten Richtung, und durch Vor- und Rückwärtsbewegen des Auges kann man die oben gedachten Verhältnisse des Abstandes von Lichtquelle und Auge und somit die davon abhängigen Veränderungen im Ringsystem hervorbringen. Bei geringerem Abstande des Auges als der Lichtquelle vom ebenen Spiegel geht, wenn man den Kopf seitwärts bewegt, das Centrum des Ringsystems in derselben Richtung fort, bei gröfserem Abstand des Auges aber nach der entgegengesetzten Seite. Wenn die Ringe bei gleichem Abstand des Auges und der Lichtquelle unendlich werden, so erfüllt der centrale Fleck das ganze Gesichtsfeld; doch bleibt das Bild des Lichtpunktes von einigen schwach leuchtenden Ringen umgeben, welche auch beim Seitwärtsbewegen des Kopfes concentrisch um jenen Punkt bleiben. Diese Ringe sind von der Natur der kleinen Höfe, durch Beugung erzeugt und unabhängig von dem Phänomen der dicken Platten.

Im dritten Abschnitt behandelt Stokes die Ringe, welche durch einen krummen Spiegel gebildet und direct mit dem Auge betrachtet werden, wenn dabei der Lichtpunkt und sein Bild nicht in derselben, auf der Axe winkelrechten Ebene angenommen werden; im vierten Abschnitte die geraden Streifen, welche durch einen ebenen Spiegel unter beträchtlichem Einfallswinkel gebildet und mit einem Auge entweder direct oder durch ein Fernrohr

gesehen werden. Wir können hier weder auf die Entwickelung der Theorie, noch auf die vielfältigen Winke und Nachweisungen eingehen, welche Stokes über die zweckmäfsigste Art der Beobachtung und über die vollkommene Uebereinstimmung des Experiments mit der Theorie giebt, und bemerken nur, dafs durch die letzteren Abschnitte die ganze Betrachtung erst vollkommene Allgemeinheit erhält, indem die in den beiden ersten Abschnitten erörterten Erscheinungen als die äufsersten Fälle anzusehen sind, insofern im ersten die Ringe eine bestimmte Lage im Raume haben, im zweiten Alles von der Lage und Bewegung des Auges abhängt. Farben dicker Platten.

Im fünften Abschnitte erörtert Stokes die Natur der Ablenkung (Zerstreuung), welche die beiden interferirenden Lichtbündel aus der Bahn des regelmäfsig gebrochenen Lichtes erfahren. Es wäre a priori zu erwarten, dafs man ähnliche Ringe oder Streifen, wie sie beschrieben worden, im durchfallenden Lichte dann wahrnähme, wenn man eine beiderseits getrübte Glasplatte gegen das Licht hielte, indem die an der ersten Fläche ungehindert durchgehenden, aber an der zweiten Fläche zerstreuten, mit den an der ersten Fläche zerstreuten aber an der zweiten Fläche ungehindert durchgehenden Strahlen interferirten. Daraus, dafs man, obgleich alle sonstigen Bedingungen des Phänomens vorhanden sind, dasselbe doch nicht wahrnimmt, schliefst Stokes auf das folgende Gesetz : Sollen zwei Bündel zerstreuten Lichtes interferiren, so ist es nothwendig, dafs sie beim Hin- und Rückgang durch *die nämliche* Reihe von Theilchen zerstreut werden. Zwei Bündel, welche durch zwei verschiedene Reihen von Theilchen zerstreut worden sind, verhalten sich, wenn sie auch ursprünglich aus derselben Quelle herstammen, zu einander, wie zwei Bündel aus verschiedenen Quellen. — Unter der Zerstreuung der Strahlen an der trüben Fläche will Stokes nicht die unregelmäfsige Reflexion und Brechung, sondern eine an dem Umfang der trübenden Theilchen stattfindende Beu-

Farben dicker Platten. gung verstanden wissen. Als Hauptbeweis für diese Ansicht führt er an, dafs polarisirtes Licht bei Vorgängen der ersten Art depolarisirt werde, bei der Beugung aber seinen Polarisationszustand unverändert beibehalte. Lasse man aber das Lichtbündel, ehe es zur trüben Oberfläche gelangt, durch ein Nikol'sches Prisma gehen, so zeige die Betrachtung des Ringsystems durch einen zweiten Nikol, dafs das Licht in den Farbenringen noch vollständig polarisirt sei. Bezüglich noch anderer bestätigender Beobachtungen von Stokes und von Pouillet verweisen wir auf die Abhandlung.

Stokes geht endlich im sechsten Abschnitte auf die nähere Untersuchung der Beugung an den feinen Theilchen der getrübten Fläche ein. Er findet, dafs die mit der Beugung verknüpfte Interferenz unabhängig von derjenigen Interferenz stattfindet, welche zu den Farben dicker Platten Veranlassung giebt. Wenn ein unregelmäfsiges Pulver oder etwas der Art zum Zerstreuen des Lichtes angewendet wird, so sind keine Beugungsringe sichtbar, weil an einem gegebenen Punkte in der Ebene der Ringe die Beugungsringe verschiedener Staubtheilchen zur Deckung kommen. Bei Anwendung von Lycopodium sieht man beide Ringsysteme, das durch Beugung und das dicker Platten. Wird die Flamme in die Axe gestellt, so geht aus der Deckung beider Systeme eine abnorme Ungleichheit im Glanz der Ringe hervor. — Wenn der Diffractionswinkel eine bedeutende Gröfse erlangt, wird die Beugung sehr spärlich und in Folge davon sind die Farbenringe bei beträchtlichem Winkelabstande vom Bilde des Lichtpunkts nur schwach. Die Beobachtung bestätigt diefs; die Ringe sind an der Seite des Bildes entschieden glänzender, als an der Seite der Flamme, auch dann noch, wenn man den directen Lichtschein der Flamme durch einen Schirm abblendet.

Die Formeln weisen aus, dafs die Ringe und Streifen bei einem Hohlspiegel und einem ebenen Spiegel auch in bedeutendem Winkelabstand vom Bilde noch mit Lebhaftig-

keit zu sehen sind. Bei einem Convexspiegel dagegen wächst der Diffractionswinkel sehr rasch mit der Entfernung vom Bilde. Daher ein solcher Spiegel zur Erzeugung des Phänomens sich wenig eignet, da immer nur ein kleines Stück des Systems in der Nähe des Bildes zu sehen ist.

Farben dicker Platten.

Fraunhofer'sche Linien.

C. Kuhn (1) hat die fixen Linien im Sonnenspectrum einer Revision mit vorzüglichen optischen Hülfsmitteln unterworfen, eine neue Zeichnung des Spectrums herausgegeben und giebt als Resultat seiner Untersuchung an : 1) Dafs die Anzahl der fixen Linien im rothen Antheil des Spectrums am Geringsten ist, nach dem violetten Ende hin zunimmt und im Violett selbst am Gröfsten ist. 2) Dafs die Anzahl der Linien von der Höhe der Sonne über dem Horizont abhängig ist; von der Grenze des wahrnehmbaren Spectrums jenseits A bis zum Gelb ist die Zahl der Linien in der Nähe des Sonnenaufgangs und Untergangs gröfser, als um Mittag. 3) Dafs unter den gewöhnlichen Umständen die Zahl der Linien gegen 3000 ist. 4) Dafs die Longitudinallinien zufällige Erscheinungen sind.

Epipolisirtes Licht.

Salm-Horstmar (2) bemerkt mit Bezug auf die neueren Arbeiten von Stokes (3) über Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes, dafs Strahlen, welche durch eine Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin gegangen, keineswegs die Eigenschaft verloren hatten, in Lösungen von Chlorophyll, Curcumatinctur und Absud von Rofskastanienrinde die diesen Flüssigkeiten eigenthümlichen Farbenerscheinungen zu zeigen. Der genannte Forscher hat die epipolischen Erscheinungen auch mit Lampenlicht erhalten.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Stokes (4) hat seiner Entdeckung, dafs Lichtstrahlen

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 321; im Ausz. Pogg. Ann. XC, 609. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 175. — (3) Jahresber. f. 1852, 140. — (4) Philos. Transact. 1852, Part II, 463; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 177; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 491; Instit. 1853, 52; die

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes. aus dem Innern durchsichtiger Flüssigkeiten und starrer Substanzen, sowie aus den oberflächigen Schichten opaker Körper mit anderer Brechbarkeit und Farbe, also mit einer andern Periode der Aetherschwingungen zurückkehren, als sie bei dem Eindringen oder Auftreffen besafsen, — eine sehr ausführliche Darstellung gewidmet, worin er alle früheren, dieser Materie verwandten Beobachtungen aufführt, alle einzelnen von ihm bei durchsichtigen und bei opaken Körpern angewendeten Beobachtungsmethoden und Apparate beschreibt, die Resultate aller einzelnen, mit einer grofsen Menge verschiedenartiger Körper angestellten Versuche mittheilt, alle in diesem neuen Gebiete zweckmäfsig befundenen Wortausdrücke erläutert und endlich eine Theorie der Erscheinungen zu geben versucht. Diese Ausführlichkeit ist vollkommen an ihrem Orte bei einem Gegenstand, welcher ganz neue Vorstellungen über das Verhalten der Lichtstrahlen begründen soll, da man seit Newton die Brechbarkeit eines Strahls als einen unveränderlichen Character desselben, also, im Sinne der Undulationstheorie gesprochen, die Schwingungsdauer als bei allen Vorgängen der Zurückwerfung, Brechung, Zerstreuung, Beugung u. s. w. sich stets gleich bleibend, zu betrachten gewohnt war. Eben darum werden wir, zumal da bereits im vorjährigen Berichte (1) die Fundamentalerscheinungen, die wesentlichen Resultate und Anwendungen der »wahren innern Dispersion« mitgetheilt wurden, auf einen ausführlicheren Auszug der umfangreichen Arbeit von Stokes hier nicht eingehen, indem wir der Ueberzeugung sind, dafs der für einen so durchaus neuen Gegenstand sich näher interessirende Leser

Beobachtungen von Brewster über eigenthümliche Färbung im Flufsspath und von J. Herschel über epipolische Diffusion in Flüssigkeiten, welche als Vorläufer der Beobachtungen von Stokes zu betrachten sind, finden sich neu mitgetheilt in Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 376. 378. 379; Arch. ph. nat. XXIV, 67.

(1) Jahresber. f. 1852, 140.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

sich nicht enthalten wird, der Originalabhandlung ein sorgfältiges Studium zu widmen. Nur einige wesentliche Resultate und theoretische Gesichtspunkte, welche im vorjährigen Bericht unerwähnt geblieben sind, wollen wir hier nachtragen.

Stokes, von der Ansicht ausgehend, dafs die Qualität eines Lichtstrahls nur durch seinen Polarisationszustand und seine Schwingungsperiode characterisirt sei, hatte das mit geänderter Farbe aus dem Innern einer Chinin- oder Chlorophylllösung zurückgestrahlte Licht zuerst auf seine Polarisation untersucht und es vollkommen unpolarisirt gefunden, so dafs ihm nur übrig blieb, die Aenderung der zweiten Eigenschaft, der Schwingungsperiode und davon abhängigen Brechbarkeit und Farbe anzunehmen. Die vollkommene Abwesenheit der Polarisation bildet eines der wesentlichen Unterscheidungszeichen der *wahren inneren Dispersion* von der *falschen.* Mit letzterem Ausdruck bezeichnet Stokes das Licht, welches an feinen, in der durchsichtigen Masse suspendirten fremdartigen Theilchen zurückgeworfen wird und welches bei näherer Betrachtung als von einzelnen leuchtenden Pünktchen ausgehend, als in seiner Farbe ungeändert und endlich in der Reflexionsebene polarisirt erkannt wird.

Der genannte Forscher hat seiner Abhandlung eine Zeichnung der fixen dunkeln Linien beigegeben, welche er jenseits des aus der Fraunhofer'schen Abbildung bekannten Linienpaares H im Violett wahrnahm. Es sind 32 Linien, doch zweifelt Stokes nicht, dafs er mit einer Linse von gröfserer Brennweite und bei Anwendung einer feineren Spalte weit mehr Linien gesehen haben würde. Jene 32 Linien hat der genannte Forscher, ohne sich auf eine Identificirung derselben mit den in bereits früher von Becquerel, Draper und Silbermann abgebildeten chemischen Spectren enthaltenen Linien zu beschäftigen, in 5 Gruppen abgetheilt und diesen die Namen H, l, m, n, p gegeben. Wenn Stokes das Auge so weit vor das reine

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Spectrum brachte, dafs er die Linien H deutlich erkannte, so erhielt er bei einem ersten Versuch noch einen directen Lichteindruck bis zur Gruppe l; mittelst besonderer Vorrichtungen bei einem späteren Versuch (1) aber gelang es ihm, die Strahlen noch bis zur Gruppe p direct zu sehen, und er glaubt, dafs von ihrer Farbe die Corolle des Lavendels die beste Vorstellung gebe. Weder das Leuchtende des Blau's noch die Röthe des Violett's fand sich in diesen Strahlen. Ein merkwürdiger Unterschied bezüglich der Absorptionskraft für die brechbarsten Strahlen besteht zwischen Glas und Quarz. Als Stokes (2) Linsen und Prismen sowohl, als die Platten des Trogapparates, welcher die Lösung der dispergirenden Substanz enthielt, aus Quarz hatte anfertigen lassen, erhielt er ein Spectrum von Sonnenlicht, welches sich doppelt so weit über die Linie H hinaus erstreckte, als das mit Glas erhaltene, und die vorher schon gesehenen Theile erschienen lichtstärker. Danach zu schliefsen, dafs Becquerel mit einem Quarzprisma ein photographisches Spectrum erhielt, welches sich nicht über das System p hinaus erstreckte, müssen die noch brechbareren Strahlen eine geringe, oder keine photographische Wirkung haben. Als Stokes (3) endlich den Lichtbogen einer Volta'schen Batterie als Lichtquelle anwandte, erhielt er mit dem Quarzapparat ein Spectrum, welches sechs bis acht mal so lang als das sichtbare Spectrum für sich war, und sich von einem Ende zum andern mit hellen Streifen erfüllt zeigte. Das Spectrum des Entladungsfunkens einer Leidner Flasche war eben so lang, bestand aber nur aus isolirten hellen Streifen. Wenn ein Glasstück eingeschaltet wurde, verkürzten sich die Spectren auf einen kleinen Bruchtheil ihrer vorigen Länge.

Stokes (4) bemerkt, wenn auch die dispergirende

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 339. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 341. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 627; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 268. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 320.

Substanz während der Erregung der thätigen Strahlen sich wie eine selbstleuchtende verhalte und auch die vorzugsweise Wirksamkeit der brechbareren Strahlen eine Aehnlichkeit des ganzen Vorgangs mit der Phosphorescenz begründe, bestehe doch eine wesentliche Verschiedenheit darin, dafs die innere Dispersion sich nicht, wie die Phosphorescenz, auf benachbarte Theile übertrage, da sonst die dunkeln Linien nicht sichtbar werden, oder doch nach Beginn des Versuchs allmälig verschwinden müfsten. Der auffallendste Gegensatz aber besteht in dem augenblicklichen Auftreten und Wiederverschwinden der inneren Dispersion beim Zulassen oder Wiederabschliefsen der erregenden Strahlen (1). Auch scheint zwischen den Substanzen, welche Brechbarkeitsänderungen hervorbringen, und denjenigen, welche freiwillig oder bei Erwärmung vorzugsweise reichlich phosphoresciren, keinerlei Beziehung zu bestehen. Die ersteren phosphoresciren nicht, die letztern sind unempfindlich für innere Dispersion.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Den eigentlichen Hergang der innern Dispersion denkt sich Stokes (2) so, dafs die Aetherschwingungen des einfallenden Strahls innerhalb der complexen Molecüle der dispergirenden Substanz Störungen hervorrufen und dadurch Veranlassung zu Oscillationen von anderer Periode werden, als diejenige des einfallenden Strahles selbst ist. Der genannte Physiker erinnert daran, dafs die Mechanik die Gleichheit der Periode in den erregenden und den erregten Schwingungen unter den Voraussetzungen beweise, dafs die Schwingungen als unendlich klein und dafs die das schwingende Molecül zur Gleichgewichtslage zurücktreibenden Kräfte der ersten Potenz der Ausweichung proportional zu setzen seien. Die chemisch zersetzende Wirkung insbesondere der brechbareren Strahlen aber lasse annehmen, dafs

(1) Denselben Umstand hat Moser (Pogg. Ann. LXXXIX, 165) als wesentlichen Unterschied der innern Dispersion und der Phosphorescenz hervorgehoben. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 322.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

die Excursionen der Theilchen, wenn auch gegen die Länge einer Lichtwelle, doch nicht gegen die linearen Dimensionen eines complexen Molecüls als unendlich klein zu betrachten seien; und diefs gelte wohl auch dann noch, wenn die Erschütterung des Molecüls nicht bis zur völligen Trennung seiner Einzelatome gehe. Wenn zudem in dem Ausdruck für die zurückführende Kraft die von der ersten Potenz der Verschiebungen abhängigen Glieder entweder Null oder doch sehr klein sind, so wird in den Molecülen eine Art unregelmäfsiger Bewegung hervorgerufen, nicht von der Periode der erregenden Schwingungen, aber immerhin um einen mittleren Gleichgewichtszustand erfolgend.

Der Umstand, dafs der nämliche Körper seine dispergirende Kraft in verschiedenen Aggregatzuständen beibehält, das Chlorophyll in seinen Lösungen, wie im grünen Blatt, das salpetersaure Uranoxyd als fester Krystall und im Wasser gelöst, beweist, dafs die Aenderung der Brechbarkeit nicht von den Oscillationen der ganzen Molecüle, sondern von denjenigen ihrer Bestandtheile ausgeht. Insofern ist die innere Dispersion, wie auch die innig mit ihr zusammenhängende Absorption, von höherer Ordnung als die Erscheinungen der Polarisation, welche in vielen Fällen offenbar nur von der Krystallaggregation der Molecule abhängig ist. Das Raisonnement, durch welches Stokes nachweist, in welcher Weise die Gesetze der Mechanik mit der Annahme in Einklang zu setzen sind, dafs von den gestörten Molecülen Oscillationen anderer Periode ausgehen, als diejenige der erregenden Strahlen war, und warum es nothwendig immer Oscillationen längerer Dauer, also Strahlen von geringerer Brechbarkeit sind, — wird der Leser am Besten aus der Abhandlung selbst entnehmen, da es durch einen Auszug leicht an Deutlichkeit verlieren dürfte. Da bei diesem Räsonnement die zurückführenden Kräfte vorzugsweise höheren Potenzen der Ausweichungen proportional gesetzt werden, so bemerkt Stokes, dafs eine von ihm mitgetheilte Beobachtung, wonach zwei gleich helle einfal-

lende Lichtbündel beim Zusammenwirken auch nicht mehr als die doppelte Intensität des dispergirten Lichtes erzeugen, einer besonderen Erklärung bedürfe; ebenso die weitere Thatsache, dafs Farbenänderung sehr brechbarer Strahlen durch gleichzeitig einwirkendes Licht von geringerer Brechbarkeit nicht verhindert oder auch nur vermindert werde. Stokes nimmt an, dafs immer nur sehr wenig Molecüle des dispergirenden Mittels in der wirksamen Schwingungsbewegung begriffen seien, zwei gleich helle Strahlenbüschel also nur die doppelte Anzahl Molecüle bewegen; ferner, dafs wenn von einem Bündel stark brechbarer erregender Strahlen eine dispergirende Bewegung, etwa von 1 pC. der Molecüle, eingeleitet werde, ein gleichzeitig einfallendes, eben so helles Strahlenbündel niederer Brechbarkeit die dispergirende Bewegung von auch nur 1 pC. dieser schwingenden Molecüle, also nur von 0,0001 aller vorhandenen, hindern könne. Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Am Schlusse seiner Untersuchung bemerkt Stokes, dafs es natürlich sei, dafs der Theil des Lichtes, welcher zu Molecularstörungen verbraucht werde, für die Wahrnehmung verschwinde, oder *absorbirt* werde, und er ist geneigt, jede Lichtabsorption auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Gegen die so sinnreich entwickelte Theorie der Absorption von Wrede (1) wendet er ein, dafs durch Interferenz niemals Licht völlig verschwinden könne, was bei den Absorptionserscheinungen doch offenbar der Fall sei, sondern dafs jener Vorgang allein die Vertheilung des Lichtes modificire.

Indem Stokes (2) annimmt, beim Durchgang durch die Schichte dt sei qdt der absorbirte, rdt der reflectirte und nach allen Richtungen zerstreute Antheil und n der Bruchtheil, welcher angiebt, wie viel von letzterem in's Auge gelangt, findet er für die Intensität J_0 des einfallenden Lichtes folgende Ausdrücke für das durchgehende und das

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 353. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 287.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

reflectirte Licht, wobei noch vorausgesetzt wird, der Körper habe die hinreichende Dicke, um alle Farbe zu entwickeln, die er überhaupt zu geben vermag :

$$J = J_0 e^{-(q+r)t} \qquad J' = \frac{nr}{2(q+r)} J_0.$$

Da die die gewöhnliche Reflexion begleitende Farbe meist nur schwach ist, so kann man die chromatischen Veränderungen von r vernachlässigen. Dagegen erfährt q mannigfache, oft sonderbar scheinende Aenderungen, welche von der Brechbarkeit des Lichtes abhängen. Zwei Curven, deren Abscissen proportional dem Brechungsverhältnisse sind, deren Ordinaten aber die Verhältnisse $\frac{J}{J_0}$ und $\frac{J'}{J_0}$ darstellen, haben ihre Maxima und Minima bei denselben Abscissen; wenn aber die Dicke nicht so klein ist, dafs das Mittel die Farbe im durchgelassenen Lichte nicht vollständig entwickeln kann, werden die gröfsten und kleinsten Ordinaten in der Transmissionscurve stärker hervortreten, wie aus der Natur der obigen mathematischen Ausdrücke sich ergiebt; die Absorptionsstreifen wird man im Spectrum des durchgelassenen Lichtes am Deutlichsten beobachten. — Werden Substanzen in lockerer Form, als Pulver, angewendet, so wird r bedeutend, die zerstreute Lichtmenge im Ganzen wird grofs, die Farbe aber schwach. Benäfst man das Pulver, so nimmt r oder die nach Aufsen zerstreute Lichtmenge ab, die Farbe wird dunkler; in gröfserem Mafse beobachtet man diefs, wenn der betreffende Körper in compacter und homogener Masse angewendet wird.

In einer neueren Mittheilung beschreibt Stokes (1) eine Methode, die Brechbarkeitsänderung an opaken und transparenten Substanzen bei blofsem Tageslicht mittelst sehr einfacher Hülfsmittel zu beobachten. Aufser der zu prüfenden Substanz selbst sind noch zwei, oder bequemer

(1) Phil. Mag. [4] VI, 304; Pogg. Ann. XCI, 158; Instit. 1853, 417.

drei Hülfsplatten absorbirender Medien anzuwenden. Im Fensterladen eines dunkeln Zimmers ist ein Loch von mehreren Zollen Durchmesser ausgeschnitten und dicht darunter ein kleines, oben geschwärztes Brett befestigt, welches als Träger der zu untersuchenden Substanz dient. Das Loch wird mit dem von Stokes sogenannten *Hauptabsorbens* geschlossen, welches fast den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums wegnimmt und nur die schwach leuchtenden und unsichtbaren Strahlen von hoher Brechbarkeit durchläfst. Der zu untersuchende Körper wird dann durch das zweite Medium, das sogenannte *complementare Absorbens*, betrachtet, welches für die im ersten Medium absorbirten Strahlen möglichst durchgängig, für die dort durchgelassenen aber möglichst opak sein mufs. Es ist klar, dafs, wenn beide Medien zusammengenommen wirklich für alle Strahlen völlig undurchgängig wären, man die zu prüfende Substanz nur vermöge eingetretener Brechbarkeitsänderung (wahrer innerer Dispersion, Fluorescenz) leuchten sehen könnte. Um in einem gegebenen Falle eine Controle zu haben, braucht man nur das complementare Absorbens abwechselnd mit dem ersten zusammen vor das Loch und wieder vor das Auge zu bringen. Eine gröfsere Helligkeit bei letzterer Anordnung beweist für Fluorescenz. Bei schwach fluorescirenden Substanzen ist es, wie der Verfasser angiebt, besser, das zweite Medium beständig an seiner Stelle vor dem Auge zu lassen und noch ein drittes, sogenanntes Uebertragungsmedium anzuwenden, welches man in der angegebenen Weise seine Stelle wechseln läfst. Uebrigens verräth auch schon die Fluorescenz ihr Dasein durch die mit ihr verbundene Farbenänderung. Noch sicherer fand Stokes die Vergleichung, wenn neben die Substanz eine kleine weifse Porcellantafel, welche gar nicht fluorescirt, gesetzt und mit jener gleichzeitig beobachtet wurde.

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Legt man die Substanz auf die Porcellantafel, hält dicht an sie einen Schlitz, welcher zum Theil auf die Substanz, zum Theil auf die Tafel projicirt gesehen wird, und be-

Aenderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

trachtet den Schlitz, anstatt mit dem complementaren Absorbens, mit einem Prisma, so hat man die Wirkung der Brechbarkeitsänderung unmittelbar vor Augen. Selbst an einem ungewöhnlich trüben Tage konnte Stokes mit diesen Mitteln die Fluorescenz des weifsen Papieres auffinden.

Power (1) hat allgemeine Betrachtungen über die gegenseitige Einwirkung von Lichtstrahlen und materiellen Substanzen angestellt und giebt an, auf theoretischem Wege gefunden zu haben, dafs jedesmal, wenn die bewegte Aethermasse beim Auftreffen der Bewegung auf eine materielle Substanz von ihrer lebendigen Kraft verliere, zugleich eine Verminderung der Brechbarkeit eintreten müsse, — also die Aenderung, welche Stokes fand. Der Verfasser versichert, noch eine Anzahl anderer, bis jetzt zum Theil noch nicht erklärter Erscheinungen, wie z. B. diejenigen im rechts und im links drehenden Quarze, aus seiner Theorie ableiten zu können.

Farbentheorie.

Plateau (2) hat sich zu zwei Reclamationen veranlafst gesehen, die eine bezüglich einer Bemerkung von Helmholtz (3), dafs die Combination der Farben mittelst des Farbenkreisels andere Resultate gebe, als die Mischung der Pigmente; die zweite bezüglich der Angabe von Unger (4), dafs Ruete einen Plateau'schen (5) Apparat in vervollkommneter Form zur Vorführung der Unger'schen Farbenaccorde angewendet habe. Plateau bemerkt, dafs der Apparat in analoger Weise von ihm bereits angewendet worden sei und zu dem gedachten Zwecke keiner weiteren Vervollkommnung bedurft habe.

Theorie der Farbenmischung.

Grafsmann (6) ist gegen die Ansicht von Helmholtz (7) aufgetreten, wonach unter den Farben des

(1) Phil. Mag. [4] VI, 218; Instit. 1853, 391. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 172. — (3) Jahresber. f. 1852, 129. — (4) Jahresber. f. 1852, 139 u. Pogg. Ann. LXXXVII, 128. — (5) Jahresber. f. 1849, 149. — (6) Pogg. Ann. LXXXIX, 69; Phil. Mag [4] VII, 254. — (7) Jahresber. f. 1852, 128.

Spectrums nur zwei (Gelb und Indigoblau) vorkommen sollen, welche zusammen reines Weiſs geben, also Complementarfarben sind. Wir halten es indeſs nicht für geeignet, auf die Kritik Graſsmann's hier näher einzugehen, da die von ihr gebotenen apriorischen Demonstrationen, welche ohnehin, da sie von keinen neuen Beobachtungen unterstützt werden, gegen Thatsachen nur schwer aufkommen, nur bei wörtlicher Mittheilung ihre Verständlichkeit behalten könnten. Die hier erörterten Fragen gehören überhaupt zu den miſslichen, insofern auch die experimentelle Behandlung wegen störender Eigenschaften der Materialien und nur zu leicht möglichen subjectiven Einflüssen Täuschungen unterworfen ist. Graſsmann denkt sich die Farben zu einem Kreise geschlossen, indem er annimmt, daſs das Violett wieder in Roth übergehe, was unter besonders günstigen Umständen (1) auch beobachtet werden könne. Er unterscheidet an jedem Farbeneindruck den Farbenton, dessen Maſs die Schwingungsdauer, die Intensität der Farbe, deren Maſs das Quadrat der Schwingungsweite, und die Intensität des beigemischten Weiſs. Ein Farbeneindruck kann in einen andern übergehen, indem die Schwingungsdauer sich stetig ändert, oder indem die Schwingungsintensität des Farbentones abnimmt, bis er im Weiſs untergeht und dann, indem derselbe abzunehmen fortfährt, ein anderer Farbenton hervortritt. Theorie der Farbenmischung.

Graſsmann weist zunächst nach, indem er die Lage der Newton'schen Farbengrenzen gegen die Fraunhofer'schen Linien folgender Maſsen bestimmt :

Anfangsroth,	B		Anfangsblau,	F — G,	1 : 13
Anfangsorange,	C — D,	7 : 6 (2)	Anfangsindigo,	F — G,	5 : 3
Anfangsgelb,	D — E,	1 : 10	Anfangsviolett,	G	
Anfangsgrün,	D — E,	10 : 1	Endviolett	H	

daſs die von Helmholtz beobachtete Mischung von

(1) Pogg. Ann. XXIII, 441; — (2) Die Zahlen bedeuten, daſs das Intervall C bis D in 13 gleiche Theile getheilt und solches von C aus 7 genommen werden müssen, um zur Grenze des Orange zu gelangen.

Theorie der Farbenmischung.

Gelb und Indigo zu Weiſs mit der Newton'schen Farbenregel harmonire. Aus den Versuchsreihen von Helmholtz glaubt Graſsmann die folgenden Complementarfarben, welche sich also je zwei zu Weiſs ergänzen, ableiten zu können :

Gelb,	Gelbgrün,	Grün,	Grünblau,	Himmelblau,	Indigo
Indigo,	Violett,	Purpur,	Roth,	Orange,	Gelb.

In den übrigen Betrachtungen Graſsmann's ist uns Manches aufgefallen, wie z. B. daſs die Intensitäten gleicher Farbentöne durch die arithmetische Summe der Componenten, die Intensität einer Mischfarbe aus verschiedenen Farbentönen dagegen durch die geometrische Summe (Diagonale eines Parallelogramms, worin die Intensitäten der zu mischenden Töne die Seiten) der Componenten gefunden werden solle; ferner, daſs die Intensität eines Farbentones nicht dem Quadrate, sondern der ersten Potenz der Schwingungsweite proportional gesetzt wird.

Betrachtungen über den Zusammenhang der Farbe natürlicher Körper mit ihrer chemischen Zusammensetzung und molecularen Constitution sind von Horsford (1) mitgetheilt worden.

Analogie zwischen den Farben und Tönen.

Drobisch (2) hat bemerkt, daſs die von Fresnel und von Herschel für die Grenzen der verschiedenen Farbenräume des prismatischen Bildes gegebenen Oscillationszahlen im Wesentlichen sich auf Newton's Messungen gründen; daſs sie daher nicht, wie Drobisch früher wollte, zur Bestätigung der von Newton selbst aufgestellten Analogie zwischen den jenen Grenzen angehörigen Strahlen und gewissen musikalischen Intervallen dienen können. Wie der genannte Physiker früher mit Zugrundlegung jener von Fresnel und Herschel gegebenen Oscillationsmengen für die Farbengrenzen die Verhältnisse

(1) Edinb. phil. J. LIV, 294, aus Proceed. of the Americ. assoc. for the advancement of science. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 519, aus den Abhandl. der Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1852.

1	$(\frac{9}{8})^{\frac{3}{2}}$	$(\frac{6}{5})^{\frac{3}{2}}$	$(\frac{4}{3})^{\frac{3}{2}}$	$(\frac{3}{2})^{\frac{3}{2}}$	$(\frac{5}{3})^{\frac{3}{2}}$	$(\frac{16}{9})^{\frac{3}{2}}$	$2^{\frac{3}{2}}$
Grundton	Secunde	Kleine Terz	Quarte	Quinte	Sexte	Kleine Septime	Octave

Analogie zwischen den Farben und Tönen.

fand, so hat er nun neuerdings, mit Anwendung der Fraunhofer'schen Zahlen, der angedeuteten Analogie durch die Reihe

$$1\ (\tfrac{9}{8})^{\frac{4}{3}}\ (\tfrac{5}{4})^{\frac{4}{3}}\ (\tfrac{4}{3})^{\frac{4}{3}}\ (\tfrac{3}{2})^{\frac{4}{3}}\ (\tfrac{5}{3})^{\frac{4}{3}}\ (\tfrac{16}{9})^{\frac{4}{3}}\ \dot{2}^{\frac{4}{3}}$$

genügen zu können geglaubt. Uns will es scheinen, als ob derartige Rechnungen nicht zu fruchtbaren Resultaten führen können, da das Auge einmal nicht die Fähigkeit des Ohres besitzt, einfachere Verhältnisse der Oscillationsmengen von weniger einfachen durch unmittelbare Wahrnehmung und mit Bestimmtheit zu unterscheiden.

Polarisation durch Brechung in Metallen.

Biot hatte schon gefunden, dafs dünne Goldblättchen das durchfallende Licht polarisiren. Rollmann (1) hat solche Blättchen als polarisirende und analysirende Vorrichtung angewendet, und gefunden, dafs sie als Zerleger die Farben der dünnen Gypsplatten, gekühlten Gläser u. s. w. zum Vorschein bringen;, dafs, wenn man geradelinig polarisirtes Licht durch ein solches Blättchen gehen läfst, während seine Brechungsebene, und die Schwingungsrichtung des Zerlegers um 45° gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes geneigt sind, eine Kalkspathplatte in ihrem Ringsystem die Erscheinungen der elliptischen Polarisation zu erkennen giebt.

Brechung in einaxigen Krystallen.

Beer (2) hat die Frage behandelt, welches die Bewegung der in einem einaxigen Krystalle gebrochenen Strahlen sei, wenn der einfallende Strahl um das Einfallsloth rotirt. Das allgemeinste Resultat, zu welchem er gelangt, lautet: Beschreibt ein Lichtstrahl, welcher auf eine optisch-einaxige doppeltbrechende Krystallplatte trifft, um das Einfallsloth als Axe einen Kegel des zweiten Grades, so beschreiben der ordentlich und aufserordentlich gebrochene

(1) Pogg. Ann. XC, 188. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 252.

Brechung in einaxigen Krystallen.

Strahl, sowie die Normalen der ordentlich und aufserordentlich gebrochenen Wellen ebenfalls einen Kegel des zweiten Grades. — Beschreibt der einfallende Strahl einen Rotationskegel, so umschreibt der aufserordentlich gebrochene Strahl einen elliptischen Kegel. In negativen Krystallen ist der Hauptschnitt der gröfsten Oeffnung dieses letzteren Kegels senkrecht zum optischen Hauptschnitt des Krystalls; in einem positiven Krystalle fallen beide Hauptschnitte zusammen. — Schneidet man den Kegel des aufserordentlichen Strahles durch eine der brechenden Fläche parallele Ebene im Abstande 1 von derselben, so wird das Axenverhältnifs der so erhaltenen Ellipse in einem negativen Krystalle bei senkrechter Incidenz ein Minimum, bei der streifenden Incidenz ein Maximum; bei einem positiven Krystalle kehren sich diese Verhältnisse um. — Der Mittelpunct der gedachten Ellipse bewahrt in ein und derselben Krystallplatte bei jeder Incidenz dieselbe Lage. — Im Verlaufe seiner Entwickelungen macht Beer noch auf den in den meisten Lehrbüchern übersehenen Umstand aufmerksam, dafs derselbe Krystall *für Strahlen* sowohl positiv als negativ sein könne. Endlich gelangt er noch zu folgendem Satze : Bei einer der optischen Axe parallel geschnittenen Krystallplatte bleibt das Verhältnifs zwischen den Tangenten der Winkel, welche die Projectionen des einfallenden und des aufserordentlich gebrochenen Strahles auf der brechenden Fläche zurücklegen, constant, und zwar ist sein Werth dem Quadrate des Quotienten der beiden Hauptbrechungsindices gleich.

Beer (1) hat ferner mit der ihm eigenen analytischen Gewandheit einige Sätze entwickelt, welche sich auf innere und äufsere Spiegelung, sowie auf Brechung an ebenen Begrenzungsflächen optisch einaxiger Krystalle beziehen. Wir bedauern, auf die Darstellung der Entwickelungen

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 56.

selbst hier nicht eingehen zu können. Die Resultate bezüglich der Spiegelbilder eines leuchtenden Punktes, welcher sich im Innern einer einaxigen Krystallplatte befindet, lassen sich in folgendem Satze zusammenfassen: Das von einem solchen Punkte ausgehende Licht zerfällt, nachdem es an einer ebenen Begrenzungsfläche eine Reflexion erlitten, in vier verschiedene Gruppen von Strahlen, nämlich eine Gruppe ordentlicher Strahlen, welche von dem ordentlichen Punktspiegelbilde divergiren, eine zweite Gruppe ordentlicher Strahlen, die von einer Brennfläche ausgehen, und zwei entsprechenden Gruppen aufserordentlicher Strahlen, welche von dem aufserordentlichen Punktspiegelbilde und von einer Zurückwerfungsbrennfläche ausgehen. Brechung in einaxigen Krystallen.

Die Wellenfläche der aufserordentlich gebrochenen Strahlen bei dem Uebergang des Lichtes aus einem isotropen Mittel in eine senkrecht zur Axe geschnittene einaxige Krystallplatte ist eine Rotationsfläche zweiten Grades. Nennt man v die Geschwindigkeit des Lichtes im ersten, v' die der ordentlichen Welle, v'' die davon am Meisten abweichende Geschwindigkeit der aufserordentlichen Welle im zweiten Mittel, so ist jene Rotationsfläche ein Ellipsoid, wenn $v'' > v$, ein zweischaliges Hyperboloïd, wenn $v'' < v$. Je nachdem v'^2 gröfser oder kleiner als $v''^2 - v^2$, ist die Fläche in Richtung der Rotationsaxe verlängert oder verkürzt. Für den Fall $v'' = v$ geht die Brennfläche der gebrochenen Strahlen in einen Punkt über, welcher senkrecht unter dem leuchtenden Punkte in einer Entfernung von der brechenden Ebene liegt, die sich zu der des leuchtenden Punktes, wie die Geschwindigkeit der ordentlichen Strahlen im Krystalle zur Geschwindigkeit des Lichtes im isotropen Mittel verhält.

Um die zur erwähnten Wellenfläche einer aufserordentlichen Strahlenmasse zugehörigen Strahlen zu erhalten, zieht man an jene alle möglichen Tangentialebenen und mit ihnen parallel Tangentialebenen an die elementare Wellenfläche des krystallinischen Mittels, und durch die Berüh-

Brechung in einaxigen Krystallen.

rungspunkte der ersteren Parallele mit den Radien, welche nach den Berührungspunkten der letzteren gezogen sind. Jene Parallelen machen den verlangten Strahlencomplex aus, und der Inbegriff der Durchschnitte von zwei nächst an einander gelegenen Strahlen ist die Brennfläche des Complexes.

Die Wellenfläche der ordentlich gebrochenen Strahlen ist, je nachdem v' gröſser oder kleiner als v ist, ein verlängertes Rotationsellipsoïd oder ein verlängertes zweischaliges Rotationshyperboloïd. Da die Elementarwellen sphärisch sind, so folgt, daſs die Wellenfläche während der Fortpflanzung stets der erwähnten Fläche zweiten Grades parallel bleibt, so wie daſs die Diakaustik der Strahlen die Evolute jener Fläche ist.

Bei dem Uebergang des Lichtes aus einem einaxigen in ein isotropes Mittel ist der zuletzt angeführte Satz wörtlich anwendbar, indem nur die Bedingung für das Ellipsoïd $v > v''$, für das Hyperboloïd $v < v''$ ist.

Bei dem Uebergang des Lichtes aus einem einaxigen in ein anderes einaxiges Mittel ist die Wellenfläche ein Rotationsellipsoïd oder Hyperboloïd, je nachdem die Differenz $v_{,}'' - v''$, der Geschwindigkeiten der auſserordentlichen Wellen im zweiten und ersten Mittel, positiv, oder negativ ist. Bezüglich der Grenze der totalen Reflexion im Innern eines einaxigen Krystalls fand Beer den folgenden Satz: Befindet sich im Innern eines einaxigen krystallinischen Mittels, welches durch eine Ebene von einem isotropen Mittel getrennt wird, ein leuchtender Punkt, so werden alle von dem letzteren ausgehenden, auf die Begrenzungsfläche fallenden auſserordentlichen Strahlen partial reflectirt, sobald sie innerhalb eines gewissen Kegels des zweiten Grades gelegen sind, dessen Spitze der leuchtende Punkt ist. Alle übrigen auſserordentlichen Strahlen, welche von dem Punkt aus auf die Trennungsfläche gelangen, erleiden totale Reflexion. — Für die ordentlichen Strahlen erhält man einen Grenzkegel mit kreisförmiger Basis, dessen Gestalt aus der elementaren Dioptrik bekannt ist.

Grailich (1) hat eine analytische Behandlung der Bewegung des Lichtes in optisch-einaxigen Zwillingskrystallen gegeben, indem er insbesondere die Zurückwerfung und Brechung an der ebenen Fläche untersuchte, an welcher die Zwillingskrystalle sich berühren. Für diejenigen durchsichtigen Substanzen des quadratischen und hexagonalen Systems, bei welchen Zwillingsbildung beobachtet wurde und deren optische Constanten hinlänglich genau bekannt sind, folgt hier die Uebersicht der Neigungen α der optischen Axen gegen die Zwillingsflächen. Brechung in einaxigen Krystallen.

Kalkspath : $n_o = 1,66360$; $n_e = 1,48868$;

$\alpha = 90°$ für die Zwillingsfläche 0 P

$\alpha = 63°44'45''$ „ „ „ $-\frac{1}{2}$ R

$\alpha = 45°23'26''$ „ „ „ + R

$\alpha = 26°52'47''$ „ „ „ − 2 R

$\alpha = 26°15'14''$ „ „ „ senkrecht auf die Axenkante von R

$\alpha = 0°$ „ „ „ ∞ P

Quarz : $n_o = 1,54711$; $n_e = 1,55681$;

$\alpha = 0°$ für die Zwillingsfläche ∞ P

$\alpha = 42°15'42''$ „ „ „ $-\frac{1}{2}$ R

$\alpha = 90°$ „ „ „ 0 P

Dioptas : $n_o = 1,667$; $n_e = 1,728$

$\alpha = 39°16'21''$ für die Zwillingsfläche − 2 R

Wir können dem Gang der analytischen Entwickelung hier nicht folgen und heben nur die Resultate dieser schönen Arbeit hervor, welche sich ohne engeren Anschlufs an die Rechnung selbst verständlich wiedergeben lassen. Grailich fand, dafs bei allen einaxigen Zwillingskrystallen eine Lichtwelle, welche parallel mit dem Hauptschnitte fortschreitet, sich ohne Unterbrechung durch beide Individuen verbreitet. Der einfallende und der gebrochene Strahl liegen mit der Projection der optischen Axe in die Grenzebene stets in der nämlichen Ebene. In optisch-einaxigen Zwillingskrystallen ist für alle ordentliche und aufserordentliche Wellen und Strahlen der Reflexionswinkel an der Zwillingsfläche gleich dem Brechungswinkel. Der Reflexionswinkel wird daher nur in dem einzigen Falle dem Einfallwinkel gleich, wenn der ins zweite Medium dringende

(1) Wien. Acad. Ber. X, 817.

Strahl ungebrochen fortgeht, was bei der ordentlichen Componente des einfallenden ordentlichen Strahles eintrifft.

Farbenringe in einaxigen Krystallen.

G. S. Ohm (1) beschreibt eine Interferenzerscheinung einaxiger Krystalle, welche bis jetzt in den Lehrbüchern der Optik nicht beschrieben ist und welche der genannte Physiker wahrgenommen, ehe er eine dasselbe Phänomen theoretisch ableitende Stelle einer Abhandlung von Langberg (2) kannte. Zwei unter 45° gegen die Axe geschnittene Kalkspathplatten sind so auf einander gelegt, dafs die Axen in die nämliche, zu den Schnittflächen normale Ebene fallen und einen rechten Winkel mit einander bilden. Zwischen gekreuzten Turmalinen beobachtet man dann Ellipsen, deren grofse Axen in die Ebene der optischen Axen beider Krystallplatten fallen; ein schwarzes Kreuz ist nicht vorhanden. Macht man die beiden Schwingungsrichtungen durch Drehen des einen Turmalins parallel, so geht die Erscheinung durch ein gleichförmiges Helldunkel in die complementare über. — Wählt man zu dem Versuche nach der angegebenen Art geschnittene Bergkrystallplatten, so sieht man neben den Ellipsen noch geradelinige Streifen, senkrecht zu den grofsen Axen der Ellipsen, welche, je nach der Lage der Ebene der optischen Axen der beiden Krystallplatten gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes, jene Curven überstrahlen, oder von ihnen überstrahlt werden.

Epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte.

Wilde (3) hat den epoptischen Farben dünner Kry-

(1) Pogg. Ann. XC, 327. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 540. Langberg reclamirt auch bezüglich der experimentellen Constatirung der oben erwähnten Erscheinung, und zwar unter mannichfacheren äufseren Bedingungen, als diefs von Ohm geschehen (Pogg. Ann. XCI, 495); auch die Erscheinung im Bergkrystall hat er wahrgenommen, aber eine andere Erklärung dafür gegeben als Ohm, welcher sie aus der Circularpolarisation des Quarzes herleiten will. Langberg's Originalabhandlung, worin sich namentlich die experimentellen Nachweise ausführlicher mitgetheilt finden, als in dem in Pogg. Ann. Ergänzungsb. I enthaltenen Auszuge, findet sich in Nyt Magazin for Naturvidenskaberne II, 88. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 99 u. 197; LXXXIX, 234 u. 402.

stallblättchen, sowie der einaxigen Krystallplatten im geradelinig und kreisförmig polarisirten Lichte zwei Abhandlungen gewidmet, und bei dieser Gelegenheit eine kurze mathematische Charakteristik der möglichen Arten der Lichtpolarisation gegeben. Airy (1) hat bereits 1831 einen Ausdruck gegeben, welcher die Farbenerscheinungen senkrecht zur Axe geschnittener Krystallplatten im polarisirten Lichte umfafst. Von Müller (2) ist die Entwickelung für die isochromatischen Curven solcher Krystallplatten gegeben worden, welche parallel der Axe und unter 45° gegen dieselbe geneigt geschnitten sind. Langberg (3) und Dove (4) haben die Erscheinungen in den Krystallplatten bei Anwendung circular-polarisirten Lichtes behandelt. Sämmtliche Probleme bezüglich der einaxigen Krystalle finden sich — mit Unterscheidung der Fälle, wenn das Licht beiderseits geradelinig, einerseits geradelinig und andrerseits kreisförmig oder elliptisch polarisirt, oder endlich, wenn es beiderseits elliptisch polarisirt ist — systematisch behandelt in Knochenhauer's Undulationstheorie des Lichtes (5) und in Radicke's Handbuch der Optik (6). Das besondere Verdienst der vorliegenden neueren Bearbeitung der nämlichen Probleme durch Wilde ist in der gründlichen historischen Einleitung, sowie in der Beifügung messender Versuche, welche ein Urtheil über die Uebereinstimmung der Beobachtung mit den unter mannichfach vereinfachenden Annahmen gewonnenen Näherungsformeln gestatten, endlich in einigen neueren Schlufsfolgerungen zu suchen, welche sich namentlich auf den Gangunterschied der interferirenden Strahlen in den verschiedenen Theilen des Gesichtsfeldes beziehen, in welchem bei parallel der

Epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte.

(1) Pogg. Ann. XXIII, 204. — (2) Pogg. Ann. XXXIII, 282 u. XXXV, 95. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 529; vgl. die Prioritätsreclamation gegen Wilde, Pogg. Ann. XCI, 496. — (4) Pogg. Ann. XL, 457 u. 482. — (5) S. 176 bis 194. — (6) Bd. I, S. 415 bis 434.

Epoptische Farben der Krystalle im polarisirten Lichte.

Axe geschnittenen Krystallen die hyperbolischen Curven, und bei unter 45° gegen die Axe geschnittenen Krystallen die parallelen, gegen ihre Enden hin gekrümmten Streifen erscheinen. Je nachdem in dem letzteren Falle die Krümmungen ihre convexe Seite nach Unten oder nach Oben kehren, ändert sich das Gesetz dieser Gangunterschiede. Uebrigens ist es für den Leser von Werth, in der Wilde'schen Arbeit sämmtliche auf die einaxigen Krystalle bezüglichen Interferenzphänomene aus einem Gusse und auf dem kürzesten Wege behandelt zu sehen. In so fern wäre zu wünschen, dafs der Verfasser auch die Erscheinungen im Quarze und die Interferenzerscheinungen, welche zweiaxige Krystalle im polarisirten Lichte darbieten, in ähnlicher Weise behandelte.

Photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten.

Indem Crookes (1) sich bemühte, die Interferenzcurven des Salpeters und Kalkspaths photographisch darzustellen, erhielt er, nach manchen mifslungenen Proben und Abänderungen des Verfahrens, die Ringsysteme beider Krystalle auf Collodiumschichten, welche auf gewöhnliche Art jodirt waren. Die Curven hatten zwar die nämliche Gestalt, waren aber in gröfserer Zahl vorhanden, als sie dem Auge im Tageslicht sich darbieten. Nachdem Crookes das Collodium mit Brom anstatt mit Jod hatte präpariren lassen, erhielt er die Ringsysteme auf die sichtbare Anzahl reducirt, allein in eigenthümlicher Abänderung der Form. Bei dem Salpeter war jeder Quadrant der innern Ringe wie in zwei Hälften gebrochen und die Hälften schienen gegen die benachbarten Ringe abwechselnd gehoben und vertieft. Bei dem Kalkspath entstanden etwa neun Ringe, von welchen der vierte und fünfte mit gänzlicher Vernichtung ihres Zwischenraumes zu einem einzigen breiten Ringe vereinigt erschienen. Die Resultate blieben dieselben, es mochte eine anderthalb Zoll dicke Schichte bei-

(1) Phil. Mag. [4] VI, 73, aus dem Journ. of the Photogr. Soc. 1853; Pogg. Ann. XC, 483.

nahe gesättigter schwefelsaurer Chininlösung zur Absorption der unsichtbaren photographischen Strahlen eingeschaltet werden oder nicht. Crookes spricht defshalb die Vermuthung aus, dafs die abnormen Erscheinungen durch unsichtbare, aber chemisch wirkende Strahlen erzeugt würden, welche mit dem sichtbaren Theil des Spectrums gleiche Brechbarkeit besäfsen. — Stokes (1) hat aber durch eine tiefer eingehende Betrachtung gezeigt, dafs zur Erklärung der beschriebenen Erscheinung die Wirksamkeit der bekannten sichtbaren Strahlen des Spectrums ausreiche, wenn man nur die Verschiedenartigkeit der Einwirkung auf chemisch empfindliche Substanzen und auf das Auge gehörig würdige. Das Auge unterscheide in einigem Abstand vom Centrum der Ringsysteme nur noch Farben-, aber keine Intensitätsunterschiede mehr, die auf der Collodiumschichte abgebildeten Ringe aber seien das Resultat der Abwechslungen in der gesammten photographischen Intensität der Strahlen. Wenn i der Einfallwinkel, so variirt die Verzögerung der beiden interferirenden Strahlenbüschel beinahe wie $\sin^2 i = r$, und die Intensität ist durch $J = \sin^2 (mr^2)$ gegeben, worin m eine von der Brechbarkeit der Strahlen abhängige Constante ist. Diese Formel giebt die Ringe in homogenem Licht, und in solchem unterscheiden sich die photographirten Curvensysteme nicht von den gesehenen. Nimmt man aber an, die photographische Kraft der Strahlenmasse zwischen m und $m + dm$ sei proportional $\sin m \,.\, dm$ und man habe solcher Strahlen nur innerhalb der Grenzen $m = 2\pi$ und $m = 3\pi$ (da m sehr nahe der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, so entsprechen die Grenzen des angenommenen Bereichs sehr nahe den festen Linien D und H des Spectrums), so ist

Photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten.

$$J' = \int_{2\pi}^{3\pi} dm \,.\, \sin m \,.\, \sin^2 (m r^2) = 1 + \frac{\cos \frac{1}{2}\pi x \,.\, \cos \frac{5}{2}\pi x}{x^2 - 1},$$

(1) Phil. Mag. [4] VI, 107; Pogg. Ann. XC, 488.

Photographische Darstellung von Interferenzerscheinungen in Krystallplatten.

wo in dem letzten Ausdruck x für $2r^2$ geschrieben ist. Bezüglich der Discussion dieser Formel sagt Stokes, dafs der letzte Factor im Zähler des Bruches derjenige ist, welcher Fluctuationen in den Ringen entspricht. Sobald x durch eine ungerade Zahl gröfser wie 1 geht, wechselt aber auch der erste Factor sein Zeichen und es findet hier eine Verschiebung von einer halben Ordnung statt. Bei dem Werth 1 tritt diefs darum noch nicht ein, weil gleichzeitig auch der Nenner sein Zeichen wechselt. Wird x aber einigermafsen bedeutend, so werden die Fluctuationen der Intensität unmerklich, weil der Nenner $x^2 - 1$ grofs wird.

Beim Uebergang von einem Ringe zum folgenden wächst $\frac{5}{2}\pi x$ um 2π oder x um 0,8. Stokes hat nach obiger Intensitätsformel eine Tabelle für die ersten sieben Ringe berechnet, dabei in dem Werthe von x von 0,05 zu 0,05 vorschreitend. Diese Tabelle zeigt auf das Anschaulichste, wie vom 4ten zum 5ten Ringe die Intensitätsordnung sich umkehrt; und man kann die glückliche Lösung des durch Crookes' Beobachtungen aufgeworfenen Problems hierin nicht verkennen. — Auch die im Salpeter beobachtete Erscheinung erklärt Stokes vollkommen durch die Erwägung, dafs bei diesem Krystall die Pole der Lemniscaten der verschiedenen Elementarsysteme nicht coïncidiren, weil der Winkel der optischen Axen wächst vom Rothen zum Blauen. Die Verschiebung der inneren gegen die äufseren Ringe rührt her von dem Umstand, dafs die kleineren Ringe der brechbareren Strahlen gleichsam überholt werden von den gröfseren der weniger brechbaren. Die Veränderung aber in der Lage der Pole strebe jene Wirkung aufserhalb der optischen Axen zu verzögern, innerhalb der Axen aber zu beschleunigen. Dafs man mit Jodsilber nicht die nämlichen Abweichungen erhalte, rühre daher, dafs bei diesem die Hauptwirkung von den photographischen Strahlen zwischen G und H ausgegangen, man also gleichsam mit homogenem Lichte gearbeitet habe.

Bestimmung des Winkels der optischen Axen.

J. Grailich (1) hat die folgenden optisch zweiaxigen Körper namhaft gemacht, bei welchen sich eine auffallende Abweichung in den Messungsresultaten der optischen Axenwinkel bei verschiedenen Beobachtern herausgestellt hat.

Schwefels. Nickeloxydul . .	3° 0′	Brewster
	42° 4′	Brewster
Weifsbleierz	5° 15′	Brewster
	7° 37′	Haidinger
	17° 30′	Beudant
Anhydrit	28° 7′	Brewster
	40° 37′	Miller
	44° 41′	Biot
Topas	49° bis 50°	Brewster und Biot
	65° (schott.)	Brewster
	56° 37′	Beudant
Glimmer	0° bis 76°	Biot
	0° bis 77°	Sénarmont.

Bei dem schwefels. Nickeloxydul, dem Topas und Glimmer, bemerkt Grailich, könne man die Ursache jener beträchtlichen Abweichungen in der wechselnden Zusammensetzung der Substanzen suchen. Das schwefels. Nickeloxydul sei dimorph und zudem selten kobaltfrei zu erhalten. Die constante Zusammensetzung aber des Anhydrits und des Weifsbleierzes schliefse für diese Körper eine ähnliche Erklärung aus; darum halte er eine Revision der Bestimmungen der Axenwinkel für nöthig. Grailich selbst hat diese für das Weifsbleierz nach einer ihm eigenthümlichen Methode vorgenommen. Wie man die Polhöhe aus den Culminationen von Circumpolarsternen bestimmt, so hat der genannte Forscher die Lage der Axenpunkte aus dem Lauf der isochromatischen, jene Axenpunkte umgebenden Curven herzuleiten gesucht. Da die Gleichung der Lemniscate, mit welchen man jene Linien ohne merklichen Fehler identificiren kann, zwei quadratische Constanten enthält, das Product der Leitstrahlen und das Quadrat des Abstandes der Polpunkte, so reicht die Festlegung von vier Punkten zur Ausmittelung dieser Constanten aus; und Grailich wählte hierzu, indem er sich

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 934.

Bestimmung des Winkels der optischen Axen.

auf die beide Polpunkte ganz umschliefsenden zweiten, dritten, vierten und fünften Ringe beschränkte, die Abstände der beiden dem Mittelpunkt des Curvensystems zunächst liegenden Scheitel, sowie die gröfste derjenigen Sehnen, welche zu der durch die Pole gehenden Axe senkrecht stehen. Nennt man den ersteren Abstand 2M, die gedachte Sehne B, so ist der Abstand der Axenpunkte durch die Gleichung $2a = B + \sqrt{B^2 + 4M^2}$ ausgedrückt. Die Messung an den genannten vier Ringen gab eine sehr gute Uebereinstimmung der daraus abgeleiteten Werthe von 2a, wozu noch die Controle hinzukommt, dafs die Werthe von B, wie sich leicht aus den Eigenschaften der Lemniscaten folgern läfst, von dem ersten zu den folgenden Ringen wie die Reihe der natürlichen Zahlen wachsen müssen. Von den folgenden Werthen sind die nicht accentuirten aus den Messungen an den Aufsenrändern, die accentuirten aus den Messungen an den Innenrändern abgeleitet. Die Messungen wurden mit einem Soleil'schen Instrument mit zwei zu einander senkrechten Theilkreisen und bei Tageslicht angestellt. Eine monochromatische Lampe gab zwar schärfere Curven, aber ihre Strahlen wirkten durch Temperaturerhöhung verändernd auf die Axenwinkel. Es ergab sich :

$a_2 = 8^\circ 23',5$; $a_3 = 8^\circ 29',8$; $a_4 = 8^\circ 31',8$; $a_5 = 8^\circ 30',0$
$a'_2 = 8^\circ 27',2$; $a'_3 = 8^\circ 27',6$; $a'_4 = 8^\circ 33',6$;

das Mittel aus den drei am Besten übereinstimmenden Messungen an den inneren Ringrändern ist 8°28',2, und diefs verdoppelt, giebt 16°56',4, und wenn dieser scheinbare Winkel endlich noch mittelst des Brechungsverhältnisses auf den wahren Axenwinkel reducirt wird, A = 8°6',2. Davon weicht das Haidinger'sche Resultat nicht allzuviel ab. Der Beudant'sche Werth ist offenbar ein unreducirter; wird er reducirt, so giebt er 8°22',4, was bis auf 16' mit Grailich's Resultat übereinstimmt. Durch eine ähnliche Annahme lassen sich die für den Anhydrit gegebenen Werthe in bessere Uebereinstimmung bringen.

Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle.

Um die aus den Brechungscoëfficienten berechneten Axenwinkel des Arragonits und Schwerspaths mit beobachteten Werthen vergleichen zu können, hat Heusser (1) eine directe Messung der scheinbaren Axenwinkel der genannten Krystalle mit Hülfe eines von Poggendorff angegebenen und von Oertling ausgeführten Goniometers ausgeführt. Für die *rothe* Farbe wandte er ein homogenes, an einem reinen Spectrum geprüftes Glas an; für die *gelben* Strahlen eine mit Kochsalz getränkte Spiritusflamme; für *grün* eine Kupferchloridlösung solcher Concentration, dafs ¼ des Raumes D E und ½ des Raumes E P allein durchgelassen wurde; für *blau* eine Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak von solcher Concentration, dafs nur noch ¾ P G und alle brechbareren Strahlen durchgingen, P selbst also nicht mehr zu sehen war. — Das Fadenkreuz wurde auf die Mitte der schwarzen Hyperbeln eingestellt, welche sichtbar waren, als die Hauptschnitte des Nikols 90° miteinander und 45° mit der Ebene der optischen Axen bildeten. Es folgen erst die unmittelbaren Resultate der Messung bei 22° bis 25° Temp., sodann die Brechungscoëfficienten für die Linien C, D, E, G, die mit denselben aus den scheinbaren Axenwinkeln berechneten wahren Winkel der optischen Axen, endlich die nämlichen Winkel aus den drei characteristischen Brechungscoëfficienten hergeleitet.

Arragonit				*Schwerspath*			
Roth	Gelb	Grün	Blau	Roth	Gelb	Grün	Blau
30°43′	30°50′	31° 7′	31°30′	62°34′	63°12′	64°10′	65°54′
1,67779	1,68157	1,68634	1,69058	1,63476	1,63745	1,64093	1,64960 (2)
18°10′	18°12′	18°18′	18°24′	37° 2′	37°19′	37°46′	38°30′
17°43′	17°50′	18° 2′	18°17′	36°43′	36°48′	37°19′	38°16′

Was noch an Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung mangelt, erklärt Heusser theilweise daraus, dafs die angewandten Farben nicht genau mit den betreffenden Linien zusammenfallen, zum gröfseren Theile aber daraus, dafs der Einflufs eines Fehlers in den Brechungscoëfficienten auf den Winkel der wahren Axen um

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 532. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 157.

Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle.

so bedeutender sein mufs, je weniger jene Coëfficienten unter sich verschieden sind, weil nur Differenzen derselben in der betreffenden Formel zur Anwendung kommen. Dieser letztere Umstand war früher von Zamminer (1) mit Bezugnahme auf eine Arbeit Wilde's hervorgehoben worden, da letzterer diesen störenden Einflufs bei einer Vergleichung der berechneten und beobachteten Axenwinkel im Arragonit und Topase übersehen zu haben schien. Mit Unrecht war Wilde von Zamminer der Anwendung einer mit der Beobachtung nicht vergleichbaren Formel geziehen worden, was von Ersterem in einer eigenen Notiz (2) bemerkt und von Letzterem (3) anerkannt worden ist.

Farbenerscheinungen in doppelbrechenden Prismen,

Salm-Horstmar (4) theilt Beobachtungen von Farbenerscheinungen an Prismen aus Doppelspath, Beryll, Bergkrystall, Arragonit und Seignettesalz mit, zum Theil frühere ähnliche Beobachtungen (5) berichtigend.

an gekühlten Gläsern im zurückgeworfenen Tageslicht.

Seyffer (6) theilt mit, dafs er die Farbenerscheinungen an gekühlten Gläsern im reflectirten Himmelslicht, namentlich deutlich bei heiterem Wetter, wahrgenommen, und beschreibt einen von ihm construirten Apparat, mit dessen Hülfe er die gedachten Farbenerscheinungen bequem beobachten konnte.

Erscheinungen an angefressenen Krystallflächen.

Eine bereits im Jahre 1837 publicirte (7) Arbeit Brewster's (8) behandelt die Figuren, welche man im reflectirten Lichte auf Krystalloberflächen wahrnimmt, wenn diese ihrer spiegelnden Glätte durch natürliche in der Erde auf die Mineralien stattgefundene Einwirkungen, oder durch künstliche Einwirkung mittelst saurer oder anderer Lösungsmittel, oder endlich durch mechanisches Abreiben (auf Sandstein) beraubt wurden. Die regelmäfsigen Figuren, welche der

(1) Jahresber. f. 1850, 158. — (2) Pogg. Ann. XC, 183; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 124. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 90. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 591. — (5) Jahresber. f. 1852, 159. — (6) Pogg. Ann. XC, 570. — (7) Transact. of the Royal Society of Edinburgh, XIV, 1. — (8) Phil. Mag. [4] V, 16.

genannte Forscher an Krystallen der verschiedenen Systeme beobachtete und welche mit der Krystallgestalt in Beziehung zu stehen scheinen, sind durch treffliche Abbildungen versinnlicht. Da sich die Eigenschaft einer Krystallfläche, solche Figuren zu zeigen, durch Abdruck auf Wachs oder Hausenblase übertragen läfst, so scheint es, als ob es Beugungsfiguren an rauher Oberfläche seien, und der Zusammenhang mit der Krystallgestalt nur in der Art beruhe, wie und nach welchen Richtungen die Krystallflächen von äufserlich einwirkenden Kräften vorzugsweise angegriffen werden (vgl. Jahresber. f. 1852, 5). Erscheinungen an angefressenen Krystallflächen.

Brewster (1) hat gefunden, dafs bei einer Menge von Substanzen, wenn man sie als feines Pulver durch Druck und Streichen, die weicheren auf spiegelndes, die härteren auf mattgeschliffenes Glas, aufträgt, eine Art krystallinischer Anordnung erhalten wird, so dafs die Phänomene der orientirten Farbe und Polarisation an diesen aufgestrichenen, aus feinem Pulver bestehenden Schichten so regelmäfsig zu beobachten sind, als an continuirlichen Krystalloberflächen. Der genannte Forscher zählt die Substanzen auf, an welchen er jene Eigenschaft in höherem oder geringerem Grade wahrgenommen hat. Erscheinungen an aufgestrichenen Krystallpulvern.

Hinsichtlich Pasteur's Untersuchungen über die künstliche Darstellung der Traubensäure und der Entdeckung einer optisch unwirksamen Weinsäure, ferner hinsichtlich Chautard's Angaben über linksdrehende Camphersäure vergl. den Bericht über organische Chemie. Drehungsvermögen organischer Substanzen.

Bouchardat und Boudet (2) theilen Messungen des optischen Drehungsvermögens einiger organischer Basen mit, wobei sie die Erfahrung Pasteur's (vergl. diesen Bericht über organische Basen), dafs die unter dem Namen Chinidin vorkommende Substanz keineswegs von durch-

(1) Phil. Mag. [4] VI, 260; Arch. ph. nat. XXIV, 379; Instit. 1854, 34. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 288; J. pr. Chem. LX, 118; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 213.

Drehungsvermögen organischer Substanzen.

gehends gleicher Beschaffenheit ist, bestätigt fanden. In der folgenden Tabelle bedeutet ε den Gewichtsantheil der optisch wirksamen Substanz, e den Gewichtsantheil des Lösungsmittels, δ die Dichte der Lösung, t die Temperatur, auf welche sich diese Dichte bezieht, (α) endlich das specifische Rotationsvermögen für eine Säule von 100 Millimeter Länge und für die Uebergangsfarbe :

Substanz	Lösungsmittel	ε	e	δ	t	(α)
Chinidin . . .	Alkohol	0,031357	0,968643	0,8567	—	109°,5 links
Chinidin in Alkohol mit Salzsäure . . .	Gesäuerter Alkohol	0,031357	0,968643	0,8567	13°	140°,7 „
Chinidin (nach Pasteur *) .	Abs. Alkohol	0,012703	0,987297	0,7839	13°	110°,9 „
Schwefels. Chinidin	Gesäuertes Wasser	0,03960	0,96040	1,01735	13°	136°,7 „
Schwefels. Chinidin	Gesäuertes Wasser	0,05	0,95	1,0277	—	90°,9 „
Codeïn . . .	Alkohol	0,06349	0,93651	0,8462	—	118°,2 „
Narceïn . . .	Alkohol	0,01572	0,98428	0,85426	—	6°,7 „
Picrotoxin . .	Alkohol	0,03125	0,96875	0,8737	—	28°,1 „

*) Pasteur's eigene Angaben (vgl. den Bericht über organische Basen) stimmen hiermit nicht überein.

Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

Die bereits im vorjährigen Berichte (1) auszugsweise mitgetheilte Arbeit Pasteur's über den Zusammenhang zwischen Krystallform, chemischer Zusammensetzung und optischem Drehungsvermögen liegt nun ausführlicher (2) vor. Hinsichtlich der daraus nachzutragenden Angaben vergl. diesen Bericht bei Aepfelsäure, Weinsäure und organische Basen.

Absorption des polarisirten Lichtes in doppelbrechenden Krystallen.

Dove (3), dessen erfolgreiche Bemühungen um Auffindung von Methoden, nach welchen die optische Natur von doppelbrechenden Substanzen leicht und sicher entschieden werden kann, hinreichend bekannt sind, hat die Absorption des polarisirten Lichtes in jenen Substanzen zu gleichem Zwecke nutzbar zu machen gewufst. Er hat nach

(1) Jahresber. f. 1852, 175. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 437; Bericht von Sénarmont Compt. rend. XXXVI, 757; Instit. 1853, 157. — (3) Berl. Acad. Ber. 1853, 228; Pogg. Ann. LXXXIX, 322; Instit. 1853, 312.

der neuen Methode namentlich einige Glimmerarten auf ihre ein- oder zweiaxige Natur geprüft. Die einfache Untersuchung der isochromatischen Curven und ob das schwarze Kreuz sich beim Drehen in hyperbolische Aeste auflöst, genügt nicht, wie die Erscheinungen am Beryll beweisen, zur sicheren Unterscheidung einaxiger Krystalle von zweiaxigen. Auch die bei dünnen Blättchen vorzuziehende Methode, zu untersuchen, ob die Ringfigur des Kalkspaths im Polarisationsapparat beim Drehen des Blättchens die durch elliptische Polarisation bedingten Aenderungen erleidet oder nicht, ist mit der Unsicherheit behaftet, dafs man nicht immer der senkrechten Lage des zu untersuchenden Blättchens gegen den einfallenden Strahl völlig gewifs sein kann.

Absorption des polarisirten Lichtes in doppelbrechenden Krystallen.

Da senkrecht zur Axe geschnittene einaxige Krystalle geradelinig polarisirtes Licht in allen Azimuten gleichmäfsig absorbiren, bei senkrecht zur Mittellinie geschnittenen Platten zweiaxiger Krystalle diese Absorption je nach dem Azimut verschieden ist, und in der Ebene der Axen und senkrecht darauf die Unterschiede am Gröfsten werden, so wirken, insoweit diese Unterschiede vorhanden sind, zweiaxige Krystallplatten im Polarisationsapparat als analysirende Vorrichtung, sie zeigen die Polarisationsfigur einer gekühlten Glasplatte z. B. mit dunkelem oder hellem Kreuz und in verschiedener Färbung, je nach dem Azimut, welches die Ebene der Axen gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles einnimmt. Einaxige Krystalle, senkrecht zur Axe geschnitten, lassen die chromatische Polarisation der gekühlten Glasplatte überhaupt nicht sichtbar werden. Diese neue Prüfungsart ist unabhängig von der Gröfse des Axenwinkels, unabhängig von der Beurtheilung eines Farbenunterschiedes, und auf die kleinsten Blättchen anwendbar, da diese unmittelbar vor das Auge gehalten werden.

Um die Stärke der Absorption des polarisirten Lichtes in einer Krystallplatte zu messen, hat Dove einen Glas-

Absorption des polarisirten Lichtes in doppelbrechenden Krystallen.

satz als zweiten Analysator in der Art angewendet, dafs er durch die gehörige Neigung die durch die Krystallplatte hervorgerufene Polarisationsfigur wieder zum Verschwinden brachte, oder, was dasselbe sagen will, dafs er den Neigungswinkel des Glassatzes bestimmte, bei welchem die Polarisationsfigur mit dunkelem Kreuz in diejenige mit hellem Kreuz eben überging. Beobachtung und Theorie haben übereinstimmend Aufschlufs über die Stärke der Polarisation gegeben, welche durch einen Glassatz von bekannter Substanz und Plattenzahl unter verschiedenen Neigungswinkeln erhalten wird. Es kann daher aus der zur Neutralisation der Farbenfigur erforderlichen Polarisationsmenge auf die in der Krystallplatte durch Absorption hervorgerufene zurückgeschlossen werden. Dove fand mittelst dieser Methode, dafs oft Glimmer mit kleinen Axenwinkeln bei gleicher Dicke der Platte stärker polarisirten, als eben so gefärbte Glimmer mit grofsem Axenwinkel.

Um die mit zunehmender Dicke wachsende Absorption zu untersuchen, kann man bei harten Krystallen gleiche Prismen schleifen, welche keilförmig zu combinirten Platten zusammengelegt werden, oder bei leicht spaltbaren Krystallen die verschiedenen Plattendicken mit dem Sphärometer messen.

Dove liefert einen experimentellen Beitrag zu dem Beweise, dafs die Eigenschaft, polarisirtes Licht nach verschiedenen Richtungen ungleich zu absorbiren, mit dem Polychroïsmus der Mineralien in innigem Zusammenhange steht, indem er Beobachtungen an einer Turmalinsäule mittheilt, welche von vollkommener Farblosigkeit am einen Ende in tief violette Färbung am anderen Ende überging. Er bemerkt, dafs, wenn man Bergkrystalle künstlich durchfärben könne, wie diefs bei dem chalcedonartigen Quarze möglich ist, man wohl zugleich damit einen künstlichen Dichroïsmus erhalten würde.

Dove macht noch auf die Störungen aufmerksam, welche Zwillingsbildungen bei seiner Methode veranlassen

können, sowie auf Täuschungen, welche dadurch entstehen können, dafs die Farbenerscheinungen, welche aus der Nebeneinanderlagerung zweier sich beinahe ganz deckenden complementaren Bilder hervorgehen, verwechselt werden mit den durch Absorption entstehenden. Er giebt auch an, wie man sich gegen solche Täuschungen schützen könne.

Absorption des polarisirten Lichtes in doppelbrechenden Krystallen.

Schliefslich macht der genannte Forscher darauf aufmerksam, dafs sich bei den Glimmerarten wohl auch eine Absorption der polarisirten Wärmestrahlen werde nachweisen lassen, wie sie beim Turmalin von Forbes und Melloni, beim Rauchtopas von Knoblauch beobachtet worden. Nach Silliman und Blake seien die Glimmer in sehr ungleichem Grade diatherman; wenn die Absorption von der Wellenlänge abhänge, wie Forbes diefs bei dem Turmalin gezeigt, so können bei den Glimmern die optisch stark wirksamen vielleicht ganz andere sein, als die thermisch kräftig wirkenden.

S. g. künstliche Turmaline; Herapath's Salz.

W. B. Herapath (1) ist es gelungen, Platten seines Salzes (2) von gleichmäfsiger Dicke und vollkommen polarisirenden Eigenschaften bis zu 0,6 Zoll Länge und 0,4 Zoll Breite darzustellen. Die grofse Wichtigkeit, welches dieses Präparat als Ersatz der Turmaline und Nikol'schen Prismen in optischer Beziehung zu gewinnen verspricht, wird ohne Zweifel Veranlassung sein, dafs die sehr speciellen Vorschriften Herapath's für die Darstellung desselben, welche wir hier des Raumes wegen nicht mittheilen können, gehöriger Aufmerksamkeit gewürdigt werden, und von Allen, welche Gelegenheit haben, die Darstellung selbst versucht wird. Herapath vermochte bei Beachtung aller von ihm angeführten Vorsichtsmafsregeln ein Dutzend »künstlicher Turmaline« in einer Stunde zu präpariren. Sie absorbiren bei

(1) Phil. Mag. [4] VI, 346; Pharm. J. Trans. XIII, 278; Dingl. pol. J. CXXX, 279; Pogg. Ann. XC, 616; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 207; J. pr. Chem. LXI, 82; Ann. ch. phys. [3] XL, 249; weitere Anweisung eines vervollkommneten Verfahrens giebt Herapath Pharm. J. Trans. XIII, 449; Phil. Mag. [4] VII, 352. — (2) Jahresber. f. 1853, 147.

vollständiger Polarisationsfähigkeit weit weniger Licht, als die natürlichen Turmaline.

Polychroïsmus.

Haidinger (1) und Stokes (2) haben die optischen Eigenschaften von Herapath's Jodchininsalz näher untersucht. Diejenigen Resultate des ersteren Forschers, welche unsere früheren Mittheilungen (3) ergänzen, lassen wir hier folgen.

1. Die *Körperfarbe* : in gewöhnlichem Lichte in ganz dünnen Krystallplatten blafsroth, zwischen rosen- und ziegelroth, in dickeren Krystallen blafsolivengrün oder grünlichgrau, bei zunehmender Dicke etwas gelblich. Im polarisirten Lichte das Bild, dessen Schwingungen parallel der Axe gehen (die Schwingungen stets rechtwinkelig zur Polarisationsebene angenommen), blutroth bis schwarz, letzteres schon bei einer Dicke von 0,002 Zollen; das Bild, dessen Schwingungen rechtwinkelig auf der Axe stehen, farblos bis blafsgrün.

2. Die *Oberflächenfarbe* : das parallel der Axe schwingende Licht bei nahe senkrechter Incidenz grasgrün, bei gröfserem Einfallwinkel spangrün, entenblau bis dunkelstahlblau.

Haidinger bemerkt, dafs der von ihm aufgestellte Satz der complementären Färbung der durchgehenden und der reflectirten Strahlen, welche in gleicher Richtung schwingen, sich in der blutrothen Körperfarbe und der grasgrünen Oberflächenfarbe des »Herapathits« bestätige. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs sich in jenem Salze die Farben des Hydrochinons und des Jods gemischt vorfinden, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Hydrochinon	Herapathit	Jod
Körperfarbe senkrecht zur Axe schwingend	dunkelviolblau	grünlichweifs	gelb
Körperfarbe parallel der Axe schwingend	tiefdunkelviolblau	dunkelroth	gelb
Oberflächenfarbe parallel der Axe schwingend	tombakbraun	grasgrün	blau

(1) Wien. Acad. Ber. X, 106; Pogg. Ann. LXXXIX, 250; Phil. Mag. [4] VI, 284; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 206. — (2) Moigno's Cosmos I, 574; vgl. die vorstehende Abhandlung Haidinger's. — (3) Jahresber. f. 1852, 147.

Haidinger (1) hat das hexagonale schwefels. Eisenoxyd-Kali (2), welchem er nach seinem ersten Darsteller den Namen *Mausit* beilegt, bezüglich seines Polychroïsmus untersucht. Von den beiden Bildern, in welche der rechtwinkelig zur Axe durchgehende Strahl von der dichroscopischen Loupe zerlegt wird, ist dasjenige, dessen Schwingungen längs der Axe gerichtet sind, ölgrün, in dickeren Platten mehr gelb; das, dessen Schwingungen rechtwinkelig auf der Axe stehen, hyacinthroth, in dickeren Platten schwarz, so dafs solche Platten (1 Linie dick), zwischen Glasplatten geklebt, an der Stelle von Turmalinen dienen könnten. Bei sehr dünnen Platten wird auch das Hyacinthroth heller, geht durch Leberbraun und wahres Oelgrün, welches von der Axenfarbe nicht zu unterscheiden, in noch hellere Töne über. Die Farbenverschiedenheit des ordentlichen und des aufserordentlichen Strahles beruht daher nach Haidinger bei diesem Krystall allein darauf, dafs ersterer etwa 8 bis 10mal stärker absorbirt ist, als letzterer. Die Farben folgen sich in beiden Bildern, jedoch bei verschiedenen Dicken, in gleicher Weise, nämlich : Weifs, Oelgrün, Leberbraun, Hyacinthroth, Schwarz. Bei dem Cordierit und dem Diaspor würde man den Polychroïsmus nicht auf eine nur dem Grade nach verschiedene Absorption zurückführen können; die blauen und gelbweifsen Töne des ersteren, die schwärzlichblauen, violblauen und spargelgrünen des letzteren Körpers deuten auf die Mitwirkung noch einer anderen Ursache.

Polychroïsmus.

Haidinger (3) hat an etwas gröfseren Krystallen, als ihm früher zu Gebote standen, die Oberflächen- und Körperfarben des Murexids einer Prüfung unterworfen und ist zu Resultaten gelangt, welche er generalisiren zu dürfen glaubt. Die Krystalle, von Ragsky dargestellt, waren

Oberflächenfarben des Murexids.

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 393; Phil. Mag. [4] VII, 215; Pogg. Ann. XC, 474. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 400. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 307.

Oberflächenfarben des Murexids.

etwa 3 Linien lang, ein Zehntel Linie breit und noch um die Hälfte dünner. Die breite Fläche erscheint dem bloſsen Auge metallisch pistazien-goldgrün, die schmälere unvollkommen metallisch-speisgelb; eine schief gegen diese beiden Seitenflächen geneigte kleinere Fläche erschien unvollkommen grünlich metallisch. Bei beiden letzteren Flächen sticht der dunkelrothe Ton der Körperfarbe vor. Mittelst der dichroscopischen Loupe und durch Beobachtung eines wenn auch sehr kleinen Querbruchs erhielt Haidinger folgende Resultate :

	Oberflächenfarbe	*Körperfarbe*
a. *Axenfarbe*	Speisgelb bis Goldgelb	Violett
b. *Farbe der Längsdiagonale*	Pistaziengoldgrün	Dunkelblutroth
c. *Farbe der Querdiagonale*	Farblos	Gelblichweiſs

Diese Farben wurden bei nahe senkrecht einfallendem Lichte beobachtet. Haidinger glaubt danach schlieſsen zu dürfen, 1) daſs die im durchfallenden Lichte trichromatischen Mittel es auch im reflectirten Lichte seien, 2) daſs die Oberflächenfarbe complementär zur Körperfarbe, wenigstens zu derjenigen sei, welche sehr dünne Platten zeigen. — Die Oberflächenfarbe der Querdiagonale erwies sich unter gröſseren Incidenzwinkeln, am Meisten aber unter dem Polarisationswinkel, bläulich, also auch complementär zur angegebenen Körperfarbe; unter nahe senkrechter Incidenz aber war der blaue Ton durch reichlich beigemischtes Weiſs überschienen.

Optik der Atmosphäre. Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

Brücke (1) hat die Frage erörtert, warum trübe Medien im zurückgeworfenen Lichte blau, im durchgehenden orange und roth erscheinen. Er versteht unter trüben Medien solche Gemenge mehrerer Substanzen von verschiedenem Brechungsvermögen, in welchen die einzelnen Partikelchen der Gemengtheile zu klein sind, um als solche in die Augen zu fallen, so daſs sie ihr Dasein nur durch die Schwächung der Durchsichtigkeit verrathen, welche in Folge der zahlreichen, an den Theilchen erfolgenden Zurück-

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 363; Wien. Acad. Ber. IX, 580.

werfungen und Zerstreuungen eintritt. Die oben erwähnten Farben treten nur dann rein auf, wenn die einzelnen Gemengtheile des trüben Mediums an sich farblos und durchsichtig sind, und diesen Fall betrachtet Brücke zunächst. Er macht zuvörderst darauf aufmerksam, dafs, wenn man das auffallende gewöhnliche Licht aus zwei gleich hellen, senkrecht gegen einander schwingenden Composanten bestehend annehme, die Fresnel'schen Reflexionsformeln eine etwas stärkere Zurückwerfung der brechbareren Strahlen, also eine etwas gröfsere Durchgangsfähigkeit der Farbenstrahlen von gröfserer Wellenlänge ergeben. Wenn auch bei einmaliger Reflexion die hieraus hervorgehende Färbung des weifsen Lichtes unmerklich sei, so könne sich dieselbe doch bei den unzähligen Reflexionen in einem trüben Medium bedeutend erhöhen. Damit stehe in Uebereinstimmung, dafs die Färbung um so entschiedener hervortrete, je feiner die eine durchsichtige Flüssigkeit trübenden Partikelchen seien. Die Färbung ist z. B. gering bei Trübung durch oxalsauren Kalk, die Lösung eines Thonerdesalzes dagegen, welche man durch Zusatz von Ammoniak getrübt hat, erscheint im durchfallenden Lichte gelb, in dickeren Schichten orange und roth, während eine dünne Schichte vor einem dunkeln Grunde eine schön lasurblaue Farbe zeigt.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

Bei einem gewissen Grad der Feinheit müssen zudem die Theilchen zu Interferenzfarben Veranlassung geben, welche sich freilich zu Weifs mischen, wenn Theilchen von verschiedenen Gröfsen mit einander gemengt sind, welche aber auch eine Farbe geben können, wenn vorherrschend Theilchen von einer bestimmten Gröfse vorhanden sind. — Brücke geht nun zu der Erörterung einer schon von Newton aufgestellten, und neuerdings von Clausius (1) ausführlicher begründeten Ansicht über, dafs das Blau des Himmels ein Interferenzblau erster Ordnung sei. Einen

(1) Jahresber. f. 1849, 137; f. 1851, 184; f. 1852, 124.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

selbst aufgeworfenen Einwand, dafs das reine tiefe Blau des Himmels in dem Farbenstreif erster Ordnung nicht anzutreffen sei, hebt Brücke durch die Bemerkung, dafs die Strahlenbüschel, welche in einem trüben Medium häufig wiederholten Interferenzen ausgesetzt sind, immer reiner den hierbei am Meisten begünstigten Farbenton hervortreten lassen müssen, indem sie sich allmälig des anfangs noch anhaftenden Grau entkleiden. Er bemerkt, dafs ihm einmal, bei dem weifsen Pigmente der Haut des Chamäleons, der Fall vorgekommen, dafs die trübenden Partikelchen fein genug gewesen, um nicht Blau, sondern Violett zu geben. Dafs bei Anwendung dickerer Schichten die blaue Färbung sich jedesmal ins Weifsliche ziehe, erklärt Brücke daraus, dafs die tiefer eindringenden Strahlen, welche bereits mehreren Interferenzen ausgesetzt waren, nothwendig an blauen Strahlen verarmen, daher das aus bedeutenderer Tiefe zurückgeschickte Licht nicht sowohl blau, als vielmehr gelb und roth sei, also das in den ersten Schichten zurückgeworfene Blau theilweise neutralisiren müsse. Daher komme es, dafs der Himmel im Thale weifslich erscheine, während man ihn auf hohen Bergen tief blau erblicke. Die Dicke der Schichte, nicht die besondere Beschaffenheit der Atmosphäre in der Tiefe, sei hiervon die Ursache; denn wenn man horizontal blicke, erscheine eine Bergkette, welche am Horizont einen dunkeln Hintergrund bilde, blau, nicht weifslich.

Brücke leugnet die von Clausius ausgesprochene Ansicht, dafs die Farbe der Morgen- und Abendröthe complementär zur Himmelsbläue sei. Die rothe Farbe entwickele sich aus dem Interferenzbraun erster Ordnung im durchfallenden Lichte ähnlich, wie das Blau des reflectirten Lichtes, durch allmälige Abstreifung der weniger begünstigten Strahlen in wiederholten Interferenzen. Dafs so dicke Schichten, welche das durchgehende Licht intensiv roth färben, darum keineswegs das complementäre Blaugrün im reflectirten Lichte zu zeigen brauchen, beweist Brücke in

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

einer ausführlicheren Betrachtung über Intensität und Sättigung gemischter Farbentöne überhaupt. Wenn man aus Weifs eine homogene Farbe ganz herausnimmt, so zeigt der Rest die Complementärfarbe in gleicher Sättigung. Hat man aber von der ersteren Farbe nur einen Theil herausgenommen, so enthält die Mischung des Restes zwar auch den nämlichen complementären Farbenton, aber mit Weifs gemischt und darum blasser, minder gesättigt. Sehr dicke Schichten trüber Medien geben zwar ein intensives Rothgelb oder roth im durchfallenden Lichte, der blaugrüne complementäre Ton des zurückgeworfenen Lichtes ist aber durch eine Menge von beigemischtem Weifs gedämpft oder völlig verdeckt. Hiermit stimmen vollkommen die Erscheinungen in der Atmosphäre, die Färbungen nämlich, welche der Himmel, die Wolken, sowie Sonne und Mond unter verschiedenen Umständen annehmen.

Der Beweisführung, welche Clausius (1) gegeben hat, dafs die Feuchtigkeit in der Atmosphäre nicht in der Form feiner voller Tröpfchen, sondern nur in der Gestalt von Bläschen mit feinen Häuten enthalten sein könne, setzt Brücke einen interessanten Versuch entgegen. Wenn man eine Lösung von einem Gramm des feinsten und möglichst farblosen Mastix in 87 Grm. Weingeist in Wasser tröpfelt, welches durch stetes Umrühren in heftige Bewegung versetzt wird, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche alle beschriebenen Farbenerscheinungen in hoher Vollkommenheit zeigt, die blauen Tinten durch eine Schichte, welche man auf eine schwarze Glastafel giefst, die gelben und rothen durch eine mit der Lösung gefüllte Flasche mit parallelen Wänden, welche man nach hell beleuchteten weifsen Gegenständen, nach der Sonne oder nach einer Flamme hält. Durch sehr dicke Schichten sieht man die Sonne und die von ihr erleuchteten Wolken in der schönen Farbe der Abendröthe, aber bei allem dem die leuchtenden

(1) Jahresber. f. 1849, 188 f.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

Objecte scharf begrenzt; also nichts von den geänderten Dimensionen, unter welchen sie zufolge der Rechnung von Clausius durch eine Schichte feiner Tröpfchen, wie sie doch hier offenbar vorhanden sind, erscheinen sollten. Daſs das geschilderte optische Verhalten der Mischung wesentlich an die Dimensionen der trübenden Theilchen gebunden ist, ergiebt sich, wenn man durch Fällung einer concentrirten weingeistigen Lösung desselben Mastix mittelst Wasser eine Mastixmilch bereitet, welche man dann mit Wasser weiter beliebig verdünnen kann. Diese Medien zeigen weit schwächere Färbungen und lassen leuchtende Gegenstände schon bei verhältniſsmäſsig geringer Dicke nicht mehr deutlich erkennen. Dieselben enthalten aber auch sehr viele Kügelchen, welche unter dem Mikroscop schon bei 200- bis 300maliger Vergröſserung deutlich hervortreten, während die Mastixlösung der früher beschriebenen Art unter denselben Umständen nur äuſserst wenige solcher Kügelchen erkennen läſst.

Clausius (1) hat die hier erörterten Ansichten Brücke's theilweise kritisch beleuchtet und seine eigenen früheren Entwickelungen über die Lichterscheinungen in der Atmosphäre vertheidigt. Was die Herleitung des Himmelsblau allein aus der Reflexion auf den Grund der Fresnel'schen Formeln betreffe, so könne man auf den Einfluſs der wiederholten Zurückwerfungen kein groſses Gewicht legen, da diese im Allgemeinen zu lichtschwach seien. Stehe die Sonne z. B. 40° hoch, so verhalte sich im Zenith die nur einmal reflectirte Lichtmenge zu der Summe aller aus mehreren Reflexionen resultirenden, wie 2,3 : 0,6. Der gröſste Theil der durch 0,6 ausgedrückten Lichtmenge sei zudem nur zweimal zurückgeworfen.

Daſs die Interferenz nicht in vollen Wasserkügelchen zu Stande kommen könne, gehe, wie Clausius weiter bemerkt, daraus hervor, daſs die nach der inneren Reflexion

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 550.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

wieder hervortretenden Strahlen sich in einem Kegel ausbreiten würden, dessen Seite mit der Axe einen Winkel von 41°,5 macht. Nur innerhalb dieses Kegels könne dann Interferenz eintreten, und die gleichmäfsige Verbreitung des Blau am Himmel widerspreche dieser Folgerung. Eben so wenig seien die prismatischen Eistheilchen der höheren Wolken geeignet, die beobachteten Erscheinungen hervorzubringen. Clausius hält es nicht für unmöglich, dafs in der Mastixlösung, mit welcher Brücke die Lichterscheinungen der Atmosphäre so schön nachzuahmen wufste, der Mastix bei seiner feinsten Vertheilung in Form krystallinischer Blättchen enthalten sei. Was aber die Bemerkung Brücke's betrifft, dafs die *Kleinheit* der Theilchen, abgesehen von ihrer Gestalt, eine Verminderung der Zerstreuung hervorbringen könne, welche durch ihre gröfsere Zahl nicht ausgeglichen werde, so erwidert Clausius, dafs wenn die gewöhnlichen Brechungs- und Reflexionsgesetze auf jene Theilchen nicht mehr anwendbar sein sollten, was er allerdings vorausgesetzt, dafs dann dasselbe von der Interferenz gelte. Allein sowohl der Umstand, dafs das bei klarem Wetter vom Himmel reflectirte Licht polarisirt sei, sowie die aus den um Sonne und Mond beobachteten Höfen abzuleitende Gröfse der Wasserkügelchen, welche zwischen 0,011 und 0,054 Millimeter falle, also die Länge einer Lichtwelle 17 bis 84 mal übertreffe, scheine ihm gegen die Annahme zu sprechen, dafs die in der Atmosphäre suspendirten Wasserkörperchen sich den gewöhnlichen optischen Gesetzen entziehen sollten.

Reuben Phillips (1) glaubt die Existenz von Wasserbläschen in der Atmosphäre darum bezweifeln zu müssen, weil Henry (2) beobachtet habe, dafs Seifenblasen die eingeschlossene Luft comprimiren, und zwar mit einer Kraft, welche dem Durchmesser der Blase umgekehrt proportional ist. Danach müfsten die äufserst kleinen Dunst-

(1) Phil. Mag. [4] V, 28. — (2) Phil. Mag. [3] XXVI, 541.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

bläschen die eingeschlossene Luft wenigstens mit 2 bis 3 Atmosphären Druck comprimiren, die Luft müsse unter diesem Druck von den Wänden des Bläschens aufgelöst und an der äufsern Oberfläche wieder abgegeben werden, so dafs in kürzester Zeit aus dem Bläschen ein Tröpfchen werden müsse. — Als zweiten Grund seines Zweifels führt Reuben Phillips an, dafs Waller (1) mit dem Mikroscop keine Spur einer Bläschenform habe entdecken können. — Clausius (2) erwidert auf die erstere Bemerkung, dafs die Grundlage der Rechnung, welche in den Dunstbläschen einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären ergebe, nicht ersichtlich sei, dafs man sich übrigens diese Bläschen wohl als schnell vergänglich denken dürfe, da in der Atmosphäre zu jeder Zeit genügende Ursachen zur Neubildung derselben vorhanden seien. Bezüglich der zweiten Bemerkung erinnert Clausius daran, dafs Waller selbst die Unterscheidung mikroscopischer Tropfen- und Bläschenformen für äufserst schwierig erklärt habe, dafs aber gewisse von dem genannten Beobachter angeführte Wahrnehmungen eher Veranlassung geben könnten, die letztere, als die erstere Form anzunehmen.

Weiter bemerkt Clausius, es spreche gegen die Annahme der Tropfenform der Umstand, dafs man in den Wolken niemals einen Regenbogen wahrgenommen. Der weifsliche matte Bogen aber, welchen man in schweren, nahe an der Erdoberfläche schwebenden Wolken beobachtete, sei von Bravais (3) genügend aus der Annahme erklärt, dafs in diesen Nebeln die Bläschen schon eine solche Wanddicke haben, dafs ein Theil derjenigen Strahlen, welche den innern hellen Raum des gewöhnlichen Regenbogens bilden, frei hindurchgehen könne, während die Strahlen, welche die Farbenringe bilden würden, noch

(1) Phil. Mag. [3] XXVIII, 99 u. XXIX, 103. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 543. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 348; Pogg. Ann. Ergänzungsb. II, 562.

von der innern Grenzfläche des Wasserhäutchens aufgefangen werden. Die Abwesenheit des Regenbogens in den Wolken der zu geringen Reflexionsfähigkeit der kleinen Tröpfchen zuzuschreiben, gehe nicht an, da bekanntlich eine direct von der Sonne beschienene Wolke sehr hell erscheine. — Einen letzten Grund für die Bläschenform holt Clausius aus der Fraunhofer'schen Theorie der hofartigen Lichtringe, welche man bei niedrigem Sonnenstande, die Sonne im Rücken und einen dichten Nebel vor sich, zuweilen, den Schatten des Kopfes umgebend, wahrnimmt. Fraunhofer (1) gehe bei seiner übrigens ganz befriedigenden Erklärung von dem Satze aus, dafs eine Wolke oder ein Nebel in der den ankommenden Strahlen direct entgegengesetzten Richtung viel mehr Licht reflectire, als nach andern Richtungen. Diesen Satz, welchen Fraunhofer ohne Beweis liefs, kann man, wie Clausius näher entwickelt und mit Zahlen belegt, nur bei Annahme der Bläschenform begründen.

Farben trüber Medien und der Atmosphäre insbesondere.

Wenn ein Lichtstrahl ein Mittel durchdringt, welches aus parallelen Schichten von abnehmender Dichte und Brechkraft besteht, so beschreibt er eine krumme Linie, deren Tangenten immer weniger gegen die Grenze der Schichten geneigt sind, bis er endlich dieser selbst parallel wird. Die Erfahrung lehrt, dafs er dann umkehrt, um einen zweiten Curvenast zu beschreiben, welcher mit dem ersteren vollkommen symmetrisch ist. Man hat, um diese Thatsache zu erklären, eine totale Reflexion angenommen, und Poisson hat gezeigt, dafs unter der Annahme zweier getrennter Schichten von ungleicher Brechkraft die Emissionstheorie von jenem Vorgange Rechenschaft zu geben vermöge. Bravais (2) hat sich die Aufgabe gestellt, die nämlichen Erscheinungen nach der Wellentheorie des Lichtes abzuleiten. Da die Geschwindigkeit der Welle dem

Brechung des Lichtes in der Luft.

(1) Schumacher's astronomische Abhandl. Heft III, 62. — (2) Instit. 1853, 193.

Brechung des Lichtes in der Luft.

Brechungscoëfficient umgekehrt proportional ist, so geht der Theil der Welle, welcher nach der Seite des dünneren, schwächer brechenden Mittels hin liegt, rascher voran, und hieraus folgt eine stetige Aenderung der Fortpflanzungsrichtung. Wenn man die Verticale als Axe der z, die Verticalebene, welche den Krümmungshalbmesser ϱ der Bahn enthält, als Ebene der xz annimmt und den Brechungscoëfficienten mit n bezeichnet, so findet Bravais die beiden folgenden Gleichungen:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dz} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} \ (1); \quad \frac{dz}{dx} \cdot d\,\frac{dz}{dx} = \frac{dn}{n}\left(\frac{ds}{dx}\right)^2 \ (2).$$

deren zweite die Differenzialgleichung der Curve ist. Bravais zeigt, wie aus ihr $n \sin \alpha = C$, oder das Snelliussche Brechungsgesetz, als besonderes Integral hervorgeht; ferner, wie man die Gleichung (1) zur graphischen Darstellung der Bahn benutzen könne. Er bemerkt, dafs Grunert, welcher die Gleichung (1) auf einem andern Wege abgeleitet, daraus den Satz gefolgert habe, dafs für jede Bahn, welche durch einen Punkt gehe, dessen Ordinate z sei, der Krümmungsmittelpunkt in einer Horizontalebene liege, deren Höhe über der Ebene der xy gleich $z + n \cdot \frac{dn}{dz}$ sei.

An einer andern Stelle giebt Bravais (1) eine Beschreibung der Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Arten von Luftspiegelungen. Die häufiger beobachtete Art ist die *untere*, welche da zu Stande kommt, wo dünnere atmosphärische Schichten in der Nähe der Erdoberfläche unterhalb dichteren sich befinden; man beobachtet sie über Wasserflächen, namentlich im Sommer und Herbst früh Morgens und über trockenen Sandebenen. Offenbar nimmt die Dichte der Luft unter solchen Umständen von der Erd-

(1) Arch. ph. nat. XXIII, 279, aus dem Annuaire météorologique de France, 1852.

oberfläche aus bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab. Für das Gesetz der Zunahme hat Bravais eine arithmetische Reihe gar nicht und eine geometrische Reihe nicht vollständig befriedigend gefunden, und dafür vorerst die empirische Formel $\delta = - \frac{1}{0{,}000589} \left(\frac{k}{z + h}\right)^{\frac{2}{\mu}}$ aufgestellt, worin δ die Dichte, z die Höhe der Schichte über dem Horizont, 0,000589 den doppelten Ueberschufs des Brechungscoëfficienten der Luft über die Einheit, k, h und μ aber Constanten bedeuten, welche aus Beobachtungen bestimmt werden müssen. Die Spiegelbilder bei dieser Art der Luftspiegelung sind etwas in verticalem Sinne verkürzt, um so mehr, je näher die Gegenstände dem Beobachter liegen. Wäre μ in obiger Formel = 1, so würde das umgekehrte Bild mit dem Gegenstand einerlei Gröfse haben.

Brechung des Lichtes in der Luft.

Als eine zweite Art der Luftspiegelung betrachtet Bravais diejenige, bei welcher nur eine *einfache Erhöhung* entfernter Objecte beobachtet wird, wobei also z. B. die Oberfläche des Meeres concav, vom Beobachter aus sanft ansteigend erscheint. Die in die Höhe gerückten Gegenstände erscheinen zugleich näher.

Die dritte Art nennt Bravais die *obere umgekehrte* Luftspiegelung und unterscheidet drei Fälle derselben. Entweder sieht man in der Höhe ein umgekehrtes Bild und darunter noch ein aufrechtes des gespiegelten Gegenstandes, oder man beobachtet nur das eine oder nur das andere dieser beiden Bilder. Für die Abnahme der Dichte in der Höhe nimmt Bravais in diesem Falle die Formel: $\delta = - \frac{1}{0{,}000589} \frac{kz}{\sqrt{h^2 + z^2}}$ an. — Aufserdem fügt der genannte Forscher noch einige Bemerkungen über die *seitlichen* und die *mehrfachen* Luftspiegelungen, sowie endlich eine Anzahl practischer Regeln für die Beobachtung aller Arten von Luftspiegelungen zu.

Brechung des Lichtes in der Luft.

Dufour (1) hat zu Orbe im Waadtlande am 3. März 1851 Morgens um 6h 50′ die Beobachtung einer eigenthümlichen Luftspiegelung gemacht. Die Sonne ging an jenem Morgen hinter einem Bergkegel der im Osten des Beobachters liegenden Berner Alpen auf, und ehe sie hinter dem Berge hervorgetreten war, beobachtete Dufour ein Bild dieses letzteren zur Seite des Berges selbst, und zwar nicht in symmetrischer, sondern in ähnlicher Position. So mufste es sein, da die spiegelnde Grenzfläche der bereits von der Sonne erwärmten und der noch im Schatten des Berges liegenden Luftschicht eine den Bergrücken berührende Cylinderfläche war. Faye hat die Beobachtung dieser Spiegelung durch Dufour als Stütze seiner Ansicht über die ähnliche Entstehung einiger bei totalen Sonnenfinsternissen stets wiederkehrenden Erscheinungen benutzt. Es gehören zu den letzteren der den Mond umgebende Strahlenkranz, die auf seiner Oberfläche schimmernden Lichtpunkte und die am Rande auftretenden rothen Hervorragungen. Durch den Schattenkegel des Mondes ist allerdings die bedingende Ursache von in seiner Atmosphäre auftretenden Spiegelungen gegeben. — Dufour bemerkt noch, dafs der undulirende Lichtschein, welcher von Arago am 8. Juli 1842 zu Perpignan im Augenblick des Anfangs und des Endes der totalen Verfinsterung beobachtet worden, bei aufmerksamer Beobachtung von Sonnenaufgängen hinter Bergen wahrgenommen werden würde. Ebenso den schwarzen Punkten analoge Erscheinungen, welche bei dem Wiederauftreten der Sonnensichel hinter dem Mondrande diese durchsetzen, sich verlängern, verdünnen und endlich zerreifsen, und welche Arago für eine durch fehlerhafte Beschaffenheit der Fernröhre verursachte Täuschung erklärt hat. Natürlich müfste man den Aufgang der Sonne hinter einem Berge mit einem nicht genau

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 420.

eingestellten Fernrohr beobachten, wenn man die Arago'sche Ansicht prüfen wollte.

Alpglühen. R. Wolf (1) hat eine gröſsere Anzahl von Beobachtungen über Alpenglühen mitgetheilt, worin insbesondere die Zeitdauer der verschiedenen Phasen des Phänomens und die Zenithdistanzen der Sonne, bei welchen dieselben eintreten, verzeichnet sind.

Hof um den Mond. Beobachtungen von um den Mond gesehenen Höfen sind von Quetelet (2) mitgetheilt worden.

Concentrische Regenbogenkreise. Grey (3) beobachtete auf dem Gipfel des *Snowdon*, an einem Abend des Monat Juni 1853, in den Wolken, welche er unter sich gelassen, und der Sonne gerade gegenüber, drei prachtvolle vollständige Farbenkreise, von der Farbenfolge der Newton'schen Ringe, das Roth nach Innen. Ein vierter Ring schien unten durch den Schatten des Bergs unterbrochen. Die Temperatur war noch oberhalb des Gefrierpunktes. — Auch von Boué (4) ist ein ungewöhnliches Regenbogenphänomen beschrieben worden.

Regenbogen auf einer Wasserfläche gesehen. Wenn sich zwischen einem Beobachter und einer fallenden Regenmasse ein Wasserspiegel befindet und der Beobachter die Sonne im Rücken hat, so sieht er häufig auf der Wasserfläche einen Regenbogen, welcher für den ersten Anblick als das Spiegelbild des in der Regenmasse selbst gesehenen Bogens gelten könnte. Allein da die Tropfen, welche den letzteren bilden, innerhalb der durch einen Tropfen, die Sonne und das Auge des Beobachters gehenden Ebene eben nur nach dem Auge des Beobachters wirksames Licht senden und nicht auch nach der Wasserfläche, so kann ein Spiegelbild der gewöhnlichen Art nicht zu Stande kommen. J. J. Walker (5) hat die wahre Entstehung des auf der Wasserfläche gesehenen Bogens

(1) Pogg. Ann. XC, 332, aus d. Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. in Bern, 1852, 49. — (2) Instit. 1853, 231. — (3) Instit. 1853, 420. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 278. — (5) Phil. Mag. [4] V, 489; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 248.

Regenbogen auf einer Wasserfläche gesehen.

nachgewiesen und die Formeln für denselben entwickelt. Die wirksamen Strahlen, welche nach der Reflexion an der Wasserfläche ins Auge gelangen, gehen von ganz anderen Tropfen aus, als zur Bildung des direct gesehenen Bogens mitwirken. — Die einfallenden Strahlen, welche den ins Auge reflectirten Strahlen entsprechen, gehen, unterhalb durch die Wasserfläche verlängert, alle durch einen Punkt P, welcher auf den durch das Auge gezogenen Verticalen eben so tief unterhalb des Horizontes liegt, als das Auge oberhalb. Sollen aber diese einfallenden Strahlen wirksames Licht enthalten, so müssen sie sämmtlich einen von der Theorie gegebenen gleichen Winkel mit den durch die Sonne und den Punkt P gezogenen Graden machen. Der Durchschnitt des um diese Axe beschriebenen Kegels mit der Wasserfläche, ein gegen das Auge des Beobachters convexer hyperbolischer Bogen, ist der im Wasser gesehene Regenbogen. Die Tropfen, welche ihn bilden, liegen um die doppelte Höhe des Auges über dem Horizont unterhalb derjenigen Tropfen, welche den direct gesehenen Bogen entstehen lassen.

Ueberzählige Regenbogen.

Pratt (1) hat die Theorie der überzähligen Regenbogen entwickelt, welche sich in concentrischen rothen und grünlichen Streifen dicht um die innere Grenze des Hauptregenbogens lagern. Von dem Roth dieses Bogens aus gerechnet nehmen sie ein Band von 2° bis 4° Breite ein, also von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ des Halbmessers. Pratt weist nach, dafs diese überzähligen Bogen aus der Interferenz derjenigen Strahlenbüschel hervorgehen, welche diesseits und jenseits der den Hauptregenbogen formirenden Strahlen so auf den Regentropfen fallen, dafs sie, obgleich sie innerhalb verschieden lange Wege zurücklegen, doch parallel austreten und daher gemäfs ihrem Gangunterschied interferiren. Pratt findet Ausdrücke für die Intensität der überzähligen Bogen, sowie für ihre Winkelabstände von dem Haupt-

(1) Phil. Mag. [4] V, 78.

bogen. Letztere sind durch $745^0 . \frac{\lambda . m}{2 r}$ gegeben, worin m die Ordnungsnummer des Bogens, λ die Wellenlänge des Lichtes, r den Halbmesser des Regentropfens bedeuten. Für rothes Licht, dessen Wellenlänge = 0,0000266 Zoll, und für einen Tropfendurchmesser = $\frac{1}{25}$ Zoll sind die Winkelabstände vom Roth des Hauptbogens 15', 30', 45' u. s. w. Je dicker die Tropfen sind, desto enger rücken die überzähligen Bogen an einander, und man kann sich leicht denken, dafs sie in den meisten Fällen zu nahe zusammenfallen, um überhaupt unterschieden zu werden. Ueberzählige Regenbogen.

Schofka (1) hat Erklärungen für das Blau des Himmels, die Morgen- und Abendröthe, sowie für das Zodiakallicht gegeben, welche sich indessen des Beifalls der Physiker nicht wohl erfreuen dürften.

Poppe (2) hat mehrere Vervollkommnungen an seinem früher beschriebenen Interferenzoscop angebracht, und insbesondere das Princip der stroboscopischen Scheiben mit dem genannten Apparate verbunden. In das Detail der Beschreibung können wir hier nicht eingehen. Optische Apparate. Interferenzoscop.

Emsmann (3) theilt die Beschreibung und ausführliche theoretische Discussion von Hagenow's Patent-Dicatopter mit, eines Apparates, welcher zur Abbildung von Naturkörpern mittelst Zeichnung in natürlicher Gröfse oder in vergröfsertem oder verkleinertem Mafsstabe dient. Ohne beigegebene Figur würden die bezüglichen Erörterungen unverständlich sein. Dicatopter.

L. Foucault (4) beschreibt einen Apparat, welcher mit besonderer Leichtigkeit beliebige Combinationen der prismatischen Farben herzustellen gestattet. Die von einem linearen Sonnenbilde divergirenden Strahlen werden durch eine Linse parallel gemacht und dann durch ein reines Flintglasprisma in Farben zerlegt. Ein hinter dem Prisma Apparat zur Mischung prismatischer Farben.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 858. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 223. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 242. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 385, aus Moigno's Cosmos f. 1853, II, 282.

Apparat zur Mischung prismatischer Farben.

aufgestelltes Diaphragma läfst die divergirenden gefärbten Strahlen nur an der Stelle durch, wo sie, sich gegenseitig durchkreuzend, vollkommen Weifs geben. Ein achromatisches Objectiv fängt alle durch das Diaphragma gegangenen Strahlen auf und bildet in seinem Brennraum ein scharfbegrenztes Farbenspectrum. Da das Objectivglas von dem weifsen Feld des Diaphragma's etwas weiter als seine Brennweite absteht, so kann man im conjugirten Brennpunkte auf einem weifsen Schirme das Bild jenes Feldes auffangen. Dieses Bild ist weifs, wenn man alle Strahlen weiter gehen läfst, welche das Spectrum formirt haben. Es färbt sich dagegen gleichmäfsig, wenn man mittelst Diaphragmen nur gewisse Strahlen fortgehen läfst und andere auffängt.

Mikroscop.

Riddell (1) hat einige neue Vorrichtungen am Mikroscop angebracht. Um es zur Beobachtung mit zwei Augen brauchbar zu machen, sind über dem Ocular zwei Reflexionsprismen befestigt, welche sich in einer die Ocularfläche halbirenden Kante berühren. Die nach entgegengesetzten Seiten reflectirten Hälften der das Ocular durchdringenden Lichtbüschel werden durch zwei andere, im Abstand der Augen angebrachte Reflexionsprismen wieder in die der Axe des Mikroscops parallele Richtung gebracht. Riddell bemerkt, dafs das binoculare Sehen mikroscopischer Objecte den grofsen Vortheil biete, richtigere Vorstellungen der Dicke und des ganzen Reliefs der gesehenen Gegenstände zu vermitteln. Er beschreibt ferner eine Methode, undurchsichtige Objecte bei Anwendung starker Vergröfserungen zu beleuchten, sowie eine neue Anordnung achromatischer Beleuchtungslinsen.

Pohl (2) hat Beiträge zur Prüfung von Mikroscopen gegeben, welche sich zunächst auf die Ausmittelung der Linear-Vergröfserungen beziehen. Jacquin's (3) genaue,

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 68 u. 69. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 504. — (3) Baumgartner u. Ettingshausen's Zeitschr. f. Physik u. Mathematik, IV, 1.

aber mühsame Methode, bemerkt der Verfasser, wende man nach Ettingshausen's (1) Vorgang nur zur Ermittelung derjenigen Vergröfserungen an, welche ein bestimmtes Objectivsystem mit den verschiedenen Ocularen gebe. Da sich die Vergröfserungen zweier verschiedener Objectivcombinationen mit demselben Ocular verhalten, wie die absoluten Gröfsen der linearen Dimensionen, welche bei Anwendung dieser Objective gleich grofs erscheinen, so kann man, wenn z. B. die Durchmesser der entsprechenden Gesichtsfelder aller vorkommenden Combinationen mit den nämlichen unter das Objectiv gebrachten Mafsstabtheilen verglichen wurden, aus Einer nach Jacquin's Methode gemessenen Reihe die entsprechenden Reihen für die übrigen Objectivcombinationen mittelst einfacher Proportion finden. Pohl macht darauf aufmerksam, dafs es hierzu nur der Messung der Gesichtsfelddurchmesser Eines Oculars mit den verschiedenen Objectivcombinationen bedürfe. Diefs ist zwar richtig, allein man entbehrt hierdurch einer zweckmäfsigen und mit geringer Mühe zu beschaffenden Controle. Der Verfasser verbreitet sich aufserdem noch über die Anwendung der Nobert'schen Systeme zur Prüfung der Güte der Bilder, und giebt die Vergleichungsresultate mehrerer Mikroscope von Plöfsl, Nachet in Paris, und Prokesch in Wien. Pohl stellt die ersteren bezüglich der definirenden Kraft, d. h. der Schärfe, womit die in einer Ebene liegenden Gegenstände gesehen werden, am Höchsten. Doch verschweigt er nicht, dafs die verglichenen Instrumente von Plöfsl und Prokesch das Maximum der Leistung schon bei 200maliger Vergröfserung erreichen, ein Instrument von Nachet dagegen diefs Maximum erst bei 350maliger, ein anderes gar erst bei 900maliger Vergröfserung giebt. Mikroscop.

H. Welcker (2) hat das Zählen mikroscopischer Ele- Mikrometer.

(1) Baumgartner u. Ettingshausen's Zeitschr. f. Physik u. Mathematik V, 316. — (2) Dingl. pol. J. CXXX, 267; vgl. auch Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde, I, Hft. 2, 164 und Fechner's Centralblatt 1853, 218.

Mikrometer. mente mittelst des Objectivmikrometers, sowie die Messungen mittelst des Ocularmikrometers durch Anbringen mikroscopischer Ziffern sehr übersichtlich gemacht.

Saccharometer. Riddell (1) hat eine Beschreibung von Soleil's Saccharometer und seiner Anwendung zur Analyse von Zuckersäften gegeben, nebst vorausgehender Einleitung über die Natur der geradelinigen und der kreisförmigen Polarisation.

Physiologische Optik. Theorie des Auges. In einer 14. Abhandlung (2) über die Theorie des Auges sucht Valée den vollständigen Achromatismus desselben, gegenüber den Ansichten anderer Physiker, insbesondere von Maskelyne, Young, Wollaston, Dulong, darzuthun; in einer 15. Abhandlung (3) entwickelt er seine Ansichten darüber, warum Bilder von Gegenständen in verschiedener Entfernung und warum solche bei Formänderungen des Auges ihre Schärfe beibehalten. In einer 16., 17. und 18. Abhandlung (4) bespricht Valée das Funkeln der Sterne und die dabei auftretenden Farben. Wir halten es nicht für nöthig, auf die Ansichten Valée's näher einzugehen (5).

Veränderungen im Auge bei der Anpassung. Helmholtz (6) hat einige für die Theorie der Anpassung des Auges sehr wichtige Beobachtungen gemacht. Wenn sich das Auge für die Nähe einrichtet, so verengt sich die Pupille und die Iris rückt vor. Diese Vorrückung fand Helmholtz durch unmittelbare Beobachtung, und indem er die Brechung durch die Hornhaut mit in Anschlag brachte, etwas kleiner als ½ Millimeter. Da der Pupillarrand bei verengter Pupille auf der Linse aufliegt, so hat man hiermit zugleich das Mafs für die Vorrückung des vordersten Punktes der Linse selbst. Die ganze Linse kann sich aber um so viel nicht verschieben, denn das hinterste

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 175. — (2) Compt. rend. XXXVI, 142. — (3) Compt. rend. XXXVI, 480. — (4) Compt. rend. XXXVI, 769 u. 865. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 188. — (6) Berl. Acad. Ber. 1853, 137; Instit. 1853, 264.

Veränderungen im Auge bei der Anpassung.

der drei Bilder, welche man im dunkeln Zimmer von einer Kerzenflamme im Auge sieht, verändert so wenig, wie das erste, Gröfse und Stellung merklich bei veränderter Adaption des Auges, während das mittlere Bild bei möglichster Verringerung der Sehweite fast halb so klein wird, als beim Sehen in die Ferne. Am Deutlichsten gewahrt man diese Veränderung, wenn man zwei senkrecht über einander gelegene Lichtpunkte spiegeln läfst. Bei einer Vorrückung der ganzen Linse von $\frac{1}{8}$ Millimeter würde der senkrechte Abstand der Lichtpunkte im zweiten Spiegelbilde sich höchstens um $\frac{1}{27}$ seiner Gröfse verringern können. Helmholtz ist daher der Meinung, dafs der vordere Krümmungshalbmesser der Linse sich beträchtlich verringere. Aus dem Abstand der Bilder berechnet er ihn, indem er wieder die Brechung durch die Hornhaut mit in Anschlag bringt, zu 10 bis 11 Millimeter beim Sehen in die Ferne, während er beim Sehen in die Nähe nur etwa halb so grofs ist. Der genannte Forscher glaubt, dafs ein Druck gegen den Umfang der Linse eine solche Gestaltänderung bedingen könne; er fand zudem frisch ausgeschnittene Linsen von Thieren vollkommen elastisch.

Die Gröfse der Brennweite der Hornhaut, welche Helmholtz bei den angegebenen Rechnungen annahm, beruhte auf eigenen Bestimmungen. Er fand sie am lebenden Auge zwischen 30 und 34 Millimeter, indem er die Krümmung der vorderen Fläche am unverletzten Auge, die sehr grofse Brennweite des Hornhautknorpels unter Wasser an ausgeschnittenen Hornhäuten bestimmte.

L. Fick (1) hat die Ansicht zu begründen gesucht, dafs die Ort- und Formveränderungen der Linse, wie sie Helmholtz als hauptsächliches Mittel der Anpassung des Auges in die Nähe beschrieben hat, durch die *Uvea* vermittelt werden, indem dieselbe wechselnde Blutquanta bald vor, bald hinter die Linse versetze. Wir können hier auf

(1) Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, Nr. 5, 449.

Veränderungen im Auge bei der Anpassung. die zum Theil an Präparaten, zum Theil an lebenden Thieren angestellte, wesentlich anatomische Untersuchung nicht näher eingehen. Der Bruder des Verfassers, A. Fick, theilt in einem Zusatz mit, dafs er, ausgehend von den Listing'schen Daten für ein dem Fernsehen angepafstes Auge, und unter Voraussetzung eines Vorrückens der Linse im Betrage von 0,6 Millimeter, nach Gaufs'schen Principien berechnet habe, dafs das Auge alsdann für eine Entfernung von 21,8 Centimeter angepafst sei.

Irradiation und verwandte Erscheinungen. Fliedner (1) hat seine Untersuchungen über die Erscheinungen, welche auf einer unvollkommenen Adaption des Auges beruhen, fortgesetzt. Er war in einer früheren Arbeit (2) zu dem Resultat gekommen, dafs die meisten Augen für verticale Linien am Kurzsichtigsten, für horizontale am Weitsichtigsten seien, oder dafs sie im horizontalen Querschnitt die kürzeste, im verticalen Querschnitt die längste Brennweite haben, wie diefs Hassenfratz bei Messungen an Krystalllinsen in der That direct gefunden hat. Mit Bezug auf die im vorjährigen Berichte (3) erwähnte Durchmesserscheibe nennt Fliedner den *Nahepunkt* des deutlichen Sehens den Ort, in welchem beim Fortrücken vom Auge weg zuerst Ein Durchmesser deutlich und scharf hervortritt; *mittleren Deutlichkeitspunkt* den Ort, in welchem alle Durchmesser in gleicher Deutlichkeit erscheinen; *Fernpunkt* endlich denjenigen Ort, in welchem der auf jenen ersten Durchmesser senkrechte in gröfster Schärfe erscheint. Die Entfernung zwischen Fernpunkt und Nahepunkt heifst *deutliche Sehstrecke*, die vom Auge bis zum mittleren Deutlichkeitspunkt *deutliche Sehweite*.

Aus dem oben erwähnten Verhältnisse der Krümmungen der verschiedenen Durchschnitte des Auges würde folgen, dafs die meisten Augen jenseits der deutlichen Sehweite verticale Linien breiter und weniger intensiv sehen

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 29. — (2) Jahresber. f. 1852, 192. — (3) Ebendaselbst, 193.

müfsten, als horizontale. Diesem widerspricht aber, wie Fliedner bemerkt, eine zweite Erfahrung, wonach die Bilder solcher Punkte, welche jenseits des Fernpunktes liegen, für die meisten Augen eine gröfsere Erstreckung in verticalem, als in horizontalem Sinne haben; die meisten Augen also horizontale Streifen breiter sehen, als verticale. Der genannte Forscher glaubt diesen Widerspruch dadurch lösen zu können, dafs er annimmt, bei der Accommodationsänderung aus der Nähe in die Ferne werde in Folge einer veränderten Thätigkeit der Augenmuskeln die horizontale Krümmung der Hornhaut weniger convex, die verticale dagegen etwas stärker gebogen.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Die Bemerkungen Fliedner's zu Plateau's Irradiationstheorie übergehen wir ganz, da sie nichts enthalten, was nicht durch die im vorjährigen Berichte (1) erwähnte Kritik Welcker's bereits gegeben wäre.

Die bisher angeführten Resultate Fliedner's sind zwar auf weifses Licht bezogen, gelten aber streng genommen nur für homogene Strahlen. Da das Auge keineswegs vollkommen achromatisch ist, so treten bei verschiedenfarbigem Lichte noch Modificationen der Erscheinungen auf, welche auch im weifsen Lichte der genaueren Beobachtung nicht entgehen. Fliedner führt an, dafs er ein sehr feines Loch in einem geschwärzten, zwischen dem Nahepunkt und dem mittleren Deutlichkeitspunkt befindlichen und gegen den weifsbewölkten Himmel gerichteten Kartenblatt mit seinem linken Auge in einer länglichen, von links unten nach rechts oben gerichteten Zerstreuungsform erblicke. Brachte er ein *rothes* Glas vor's Auge, so blieb die Längenerstreckung dieselbe, die Breite nahm ab; durch ein *blaues* Glas betrachtet blieb die Breite dieselbe, die Länge nahm ab. Diese Beobachtung beweist, dafs die betrachtete Oeffnung sich dem mittleren Deutlichkeitspunkt der blauen Strahlen näher befand, als demjenigen der rothen, welcher

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 190.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

offenbar weiter vom Auge entfernt lag. Es würde zu weit führen, alle die Versuche anzuführen, mittelst deren Fliedner den Satz feststellte, dafs jedem Complex homogener Strahlen, welche von einem Lichtpunkt ins Auge fallen, eine besondere Brennstrecke entspricht. Jene Versuche beziehen sich auf die Färbung, welche weifse, auf schwarzem Grunde gezogene Durchmesser in verschiedenem Abstande vom Auge annehmen, sowie auf die Erscheinungen, welche beim Betrachten weifser oder schwarzer Linien eintreten, während man einen Schirm diesseits der deutlichen Sehweite einschiebt. Es ergiebt sich insbesondere, dafs die Brennstrecke der violetten Strahlen dem Auge zunächst, die der rothen am Weitesten von ihm abliegt. Die folgenden Bestimmungen, welche Fliedner an seinem linken Auge wahrnahm, können einen ungefähren Begriff von den bezüglichen quantitativen Verhältnissen geben. Die Mafse sind in Par. Zollen angegeben:

	Abstand des Nahepunktes	Abstand des mittleren Deutlichkeitspunktes	Abstand des Fernpunktes
Blaues Licht	5,25	13,75	—
Weifses Licht	6,00	15,5	56
Rothes Licht	7,25	18,0	—

Die Betrachtung schwarzer, weifser oder irgend wie gefärbter Felder bedingt, wie Fliedner weiter bemerkt, an sich keine besondere Adaption des Auges. Diese tritt vielmehr nur da ein, wo Punkte oder Contouren verschieden gefärbte oder ungleich helle Felder gegeneinander abgrenzen. Um schwarze Linien auf Weifs eben so deutlich zu sehen, wie weifse Linien auf Schwarz, müssen die Zerstreuungsfransen der ersteren schmäler sein, als die der letzteren, das Auge mufs sich also im ersten Fall mehr für die Nähe adaptiren, als wenn ihm weifse Linien auf Schwarz in derselben Entfernung gegenüberstehen. Fliedner glaubt, dafs die Analogie zwischen Schwarz und Weifs einerseits und zwei prismatischen Farben andererseits nur in der ungleichen Helligkeit beruhe und nicht, wie Dove (1)

(1) Jahresber. f. 1851, 194.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

diefs wollte, so weit auszudehnen sei, jenen eine ungleiche Brechbarkeit zu vindiciren. Dabei argumentirt Fliedner ganz so, wie diefs früher bereits von Welcker (1) geschah. Der Schlufssatz von Fliedner's Untersuchung lautet: Die Erscheinungen der Irradiation sind subjectiv durch das Vorhandensein der Brennstrecke im Auge und durch die Mangelhaftigkeit des Adaptationsvermögens desselben, objectiv einzig und allein durch den Unterschied der Helligkeit der verschiedenen an einander grenzenden Sehobjecte bedingt. Die Farbenzerlegung des Lichtes durch das Auge hat auf jene Erscheinungen nur einen accessorischen und so wenig bestimmenden Einflufs, dafs sie auch bei monochromatischem Lichte stattfinden.

H. Meyer (2) hat ebenfalls eine grofse Reihe von Versuchen nebst darauf gebauten Schlüssen publicirt, welche theils zum Zweck haben, die Plateau'sche Ansicht über den Grund der Irradiation zu widerlegen, theils auch zu beweisen, dafs die Irradiation auch nicht in mangelnder Accommodation des Auges, sondern in einer sphärischen Abweichung des das Auge formirenden Linsensystems begründet sei. Was die erstere Aufgabe betrifft, so hätte Meyer nicht übersehen dürfen, dafs dieselbe vollständiger, als von irgend einem der von ihm citirten Forscher, von H. Welcker (3) bereits gelöst wurde. Gerade mit Rücksicht auf die Arbeit des Letzteren, über welche wir a. a. O. referirt haben, können wir uns enthalten, auf die übrigens sehr fleifsige Untersuchung Meyer's näher einzugehen. Das Resultat der zweiten Aufgabe, welche Meyer sich gesetzt, scheint uns denn doch noch problematischer Natur zu sein. Er kommt zu dem Schlusse, das Auge habe in der deutlichen Sehweite keine oder doch nur sehr geringe sphärische Aberration. Ob sie erst mit der Entfernung des Objectes entstehe, oder in der Nähe durch Verengerung

(1) Jahresber. f. 1852, 192. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 540. — (3) Jahresber. f. 1852, 190.

der Pupille vermindert werde, will er vorerst nicht entscheiden.

Hof um Kerzenflammen.

Beer (1) hat Messungen mitgetheilt, welche er und andere Physiker an der Erscheinung des Hofes um Kerzenflammen (2) anstellten. n bedeutet die Anzahl der Beobachtungen, ϱ den aus allen Beobachtungen genommenen mittleren scheinbaren Halbmesser, ϱ' den gröfsten, ϱ'' den kleinsten beobachteten Werth desselben.

Beobachter	n	ϱ	ϱ'	ϱ''
Beer	11	3° 8′	3° 24′	2° 51′
Erhardt	8	3° 38′	3° 58′	3° 23′
Knoodt	1	3° 48′	—	—
Roudolf	9	3° 0′	3° 13′	2° 52′
Salm-Horstmar	1	3° 58′	—	—
Schmidt	13	3° 44′	4° 54′	3° 7′

Schmidt sah die äufsere Grenze des Hofes violett, Erhardt die innere Grenze bläulich gefärbt. Salm, Knoodt und Erhardt sahen noch einen zweiten kleineren Hof, welchen Beer für die Grenze des hellen, unmittelbar die Flamme umschliefsenden Raumes halten zu dürfen meint. Den Grund des Hofes sucht Beer in den radialen Fasern der Krystalllinse, obwohl eine Beobachtung Wöhler's, wonach man, nachdem das Auge einer nach Osmiumsäure riechenden Luft ausgesetzt gewesen, um jede Kerzenflamme einen sehr deutlichen regenbogenfarbigen Hof erblickt, dafür zu sprechen scheint, dafs eine Structurveränderung der Conjunctiva jenes Phänomen erzeuge. — In Priestley's Geschichte der Optik, übersetzt von Klügel, findet sich S. 440 eine Notiz über die hier besprochene Erscheinung.

Subjective Gesichtswahrnehmungen.

Trouessart (3) hat Untersuchungen über mehrere Gesichtserscheinungen angestellt, die aber zu keinen wesentlich neuen Aufschlüssen geführt haben. Wir führen nur an, dafs er die Strahlen, welche man beim Betrachten glänzender Gegenstände durch halbgeschlossene Augenlider wahrnimmt, als ein Reflexionsphänomen, wie es scheint, an

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 595. — (2) Jahresber. f. 1851, 187 und Pogg. Ann. LXXXIV, 518. — (3) Compt. rend. XXXVI, 144.

dem glänzenden Rand der Augenlider, auffafst. Er führt als Grund an, dafs man mittelst einer Nadel, der Schneide eines Rasirmessers oder des Randes eines Fingernagels, welche man in die Nähe des Auges bringe, die Erscheinung sammt den sie begleitenden Farben hervorrufen könne. Subjective Gesichtswahrnehmungen.

H. Meyer (1) erklärt dieselbe Erscheinung aus der Brechung des Lichtes in dem erhöhten Saume von Thränenfeuchtigkeit, welche sich da befindet, wo das Lid sich an das Auge anlegt.

Brücke (2) bemerkt, dafs wenn man auch vielfach, nach dem Vorgang Dove's (3), die Vereinigung zweier den beiden Augen dargebotener complementärer Polarisationsfarben zu Weifs beobachtet habe, doch der schon 1806 von de Haldat publicirte Versuch, wonach die Farben zweier gefärbter Gläser, deren eines vor das linke, das andere vor das rechte Auge gehalten werde, sich ebenfalls zu ihrem Mischeindruck verbänden, keine Bestätigung, dagegen vielfachen Widerspruch durch andere Physiker gefunden habe. Brücke hat bei Anwendung zweier complementär und ziemlich gleich intensiv gefärbter Gläser (das eine hochgelbe mit Kohle und etwas Eisenoxydul, das andere indigoblaue mit Kobalt gefärbt), und indem er das von weifsem Tageslicht beleuchtete Feld einer Fensterscheibe fixirte, die Vereinigung der Farben zu einem Mischtone, ähnlich dem, wie ihn die Landschaft durch eine *London-smoke*-Brille annimmt, beobachtet. Mischton aus farbigen Gläsern vor beiden Augen.

Hegelmaier (4) hat untersucht, in wie weit das Gedächtnifs die Unterscheidung kleiner Längenunterschiede unterztütze. Gedächtnifs für Linearanschauungen.

Szokalski (5) hat vergleichende Versuche darüber angestellt, bei welchem Grad der Abweichung gerader Beurtheilung verticaler und horizontaler Richtung.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 429. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 213; Pogg. Ann. XC, 606. — (3) Berl. Acad. Ber. 1841, 251; vgl. auch Jahresber. f. 1849, 147. — (4) Pogg. Ann. LXXXIX, 610, aus Griesinger's Archiv. — (5) Compt. rend. XXXVI, 1090.

Linien von der verticalen und horizontalen Richtung die-selbe verschiedenen Personen bemerkbar zu werden beginnt.

Pseudoscop. Hardie (1) hat ein neues, aus ebenen Spiegeln zusammengesetztes Pseudoscop angegeben, dessen Beschreibung ohne die der Abhandlung beigegebenen Figuren nicht wohl verständlich wiederzugeben ist. Der Verfasser erörtert an mehreren Beispielen, wie der Eindruck des Reliefs über die natürlichen Grenzen erhöht oder wie er vermindert werden könne, allein dadurch, daſs Verschiedenheit der Projectionen für beide Netzhautbilder im Verhältniſs zur Convergenz der Augenaxen vergröſsert oder verkleinert werde.

Objectives Thaumatrop. Stroboscopische Scheiben. Von F. Uchatius (2) ist ein Apparat angegeben worden, um die beweglichen Bilder der stroboscopischen Scheiben objectiv darzustellen. Die auf einem Umkreis in den verschiedenen Phasen dargestellten Bilder sind in einer *Laterna magica* fest aufgestellt; jedem Bild entspricht ein besonderes Objectivglas, und die Axen aller Gläser sind nach dem nämlichen Punkte eines Schirms gerichtet. Das Kalklicht, welches zur Beleuchtung dient, wird mittelst einer Kurbelbewegung im Kreise herumgeführt.

Rollmann (3) beschreibt eine neue Anwendung der stroboscopischen Scheiben. Durch eine gewisse Anordnung schwarzer Punkte erhielt er bei Drehung der Scheiben den combinirten Effect zweier Kreisbewegungen und daraus hervorgehend Curven von epicycloidaler und hypocycloidaler Krümmung.

Stereoscope. Ferner empfiehlt Rollmann (4) zwei ganz gleiche Zeichnungen neben einander, und dazwischen vertical zwei ebene Spiegel, mit den Rücken gegen einander, aufzustellen. Das Spiegelbild des linken Auges verbinde sich mit dem directen des rechten Auges, das Spiegelbild des rechten Auges mit dem directen des linken Auges zu zwei Reliefs,

(1) Phil. Mag. [4] V, 442. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 482. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 246. — (4) Pogg. Ann. XC, 186.

deren eines concav, das andere convex erscheine. — Noch eine andere von Rollmann erdachte stereoscopische Methode besteht darin, dafs er eine der symmetrischen Zeichnungen mit blauer, die andere mit gelber Farbe ausführt, sodann vor das eine Auge ein rothes, vor das andere ein blaues Glas brachte. Durch ersteres sah er fast nur die blauen, durch das blaue Glas nur die gelben Linien, beide sehr dunkel, und er erhielt aus der Zusammensetzung beider das Relief, welches sich umkehrte, wenn man die Gläser vertauschte. Stereoscope.

Rollmann (1) giebt noch an, wie man verfahren solle, damit die von Dove (2) vorgeschlagene Anwendung des Doppelsehens als Stereoscop leicht gelinge. Man legt die Bilder neben einander auf den Tisch, setzt eine Scheidewand von Pappe von der Höhe gleich der deutlichen Sehweite vertical dazwischen, stützt Stirn und Nase darauf und zieht die Augen mit den Fingern an den äufsern Augenwinkeln etwas auseinander.

A. Kölliker und H. Müller (3) haben höchst interessante Entdeckungen über die Structur der Netzhaut gemacht und neue Ansichten über die Elementarorgane, welche zunächst für die Aufnahme des Lichteindrucks bestimmt sind, daran geknüpft. Die Netzhaut besteht bekanntlich von Aufsen nach Innen gerechnet aus den folgenden Schichten : 1) die Stäbchen und Kegel, 2) die Körnerschichte, 3) die graue Substanz oder Gehirnzellenschichte, 4) die Ausbreitung des Sehnervs, 5) die begrenzende Membran. Letztere bekleidet die ganze innere Fläche der Netzhaut; die Ausbreitung des Nervs aber fehlt, wie Kölliker fand, an der Stelle des gelben Flecks, indem sich die dicke Nervenfaserschichte, welche den ganzen übrigen Hintergrund des Auges auskleidet, an der Grenze jenes Flecks in einer dicken, aus neun bis zwölf übereinander Ueber die lichtempfindenden Theile der Netzhaut.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 350. — (2) Jahresber. f. 1851, 191. — (3) Compt. rend. XXXVII, 488; Instit. 1853, 335.

Ueber die lichtempfindenden Theile der Netzhaut.

befindlichen Lagen bestehenden Schichte von Nervenzellen verliert. Die Enden der Nervenfasern stehen, wie Kölliker gezeigt hat, in directer Verbindung mit den Nervenzellen. Diese Zellen, welche an der Eintrittsstelle des Sehnerven gänzlich mangeln, sind mit Verlängerungen versehen, zwischen 1 und 6 an der Zahl, ähnlich den Gehirn- und Gangliennervenzellen, welche, indem sie sich verzweigen, mit den Endfasern des Sehnerven in Verbindung stehen. Kölliker und Müller haben diese Thatsache, welche von Corti schon an der Netzhaut des Elephanten nachgewiesen war, auch für die menschliche Netzhaut bestätigt. Freie Endfasern konnten sie niemals entdecken.

Die in der Stäbchenschichte gleichmäſsig vertheilten Kegel waren in der menschlichen Netzhaut noch nicht mit Deutlichkeit wahrgenommen worden. Kölliker und Müller beschreiben sie als birnförmige oder kegelförmige Bildungen, drei- bis viermal so dick, aber nur halb so lang als die Stäbchen und auf der inneren Seite der Stäbchenschichte befindlich. An ihrer äuſseren Seite setzen sie sich in eine stäbchenartige Verlängerung fort. Im gelben Fleck bilden die Kegel eine ununterbrochene Schichte, indem hier gar keine Stäbchen vorhanden sind. — Eine höchst merkwürdige Beobachtung ist von Müller an Thieren gemacht und von den beiden genannten Forschern an der menschlichen Netzhaut bestätigt worden, daſs nämlich von der inneren Seite jedes Kegels und jedes Stäbchens eine Faser ausgeht, welche, nachdem sie alle Schichten der Netzhaut durchdrungen hat, sich an der inneren Fläche der Grenzmembran verliert. Jeder Kegel hat an seiner inneren Seite eine einen Kern enthaltende Anschwellung, welche schon in die äuſsere Körnerschicht hineinreicht. Von dieser Anschwellung, welche man als eine Zelle betrachten kann, geht eine Faser aus, die sich mit einer der mit groſsen Kernen gefüllten Zellen, welche die innere Körnerschichte bilden, in Verbindung setzt; dann geht die Faser durch die Schichte der Nervenzellen und befestigt sich mit dem etwas

verdickten oder verästelten Ende an die Grenzmembran. Ganz den nämlichen Verlauf haben die etwas feineren Fasern, welche von den Stäbchen ausgehen; nur ist zu bemerken, dafs von den Fasern der Stäbchen sich unterwegs drei bis sechs zu einer stärkeren Faser vereinigen, so dafs auf der inneren Schichte der Netzhaut weniger Fasern zu finden sind, als auf der äufseren. Die gedachten Fasern, welche Kölliker und Müller Strahlenfasern nennen, sind äufserst fein und unterscheiden sich von wahren Nervenfasern nur dadurch, dafs sie keine Anschwellungen bilden.

Ueber die lichtempfindenden Theile der Netzhaut.

Die genannten Forscher sind nun der Ansicht, dafs die Fasern des Sehnervs den Lichteindruck zunächst nicht aufnehmen, da sie an der Stelle, welche vorzugsweise zum Sehen dient, gänzlich fehlen und da die Eintrittsstelle des Sehnerven, wo jene Fasern in grofser Zahl vorhanden sind, zum Sehen untauglich ist. Auch die Nervenzellen können Kölliker und Müller zur Aufnahme der Gesichtseindrücke nicht geeignet finden, und eben so wenig die Körnerschichte, da diese beiden Organe an den Stellen, welche vorzugsweise die Gesichtseindrücke vermitteln, in mehreren Lagen über einander geschichtet sind und danach ein bestimmtes, scharfes Sehen nicht möglich wäre. Die genannten Forscher halten es für wahrscheinlich, dafs die Strahlenfasern mit den oben gedachten äufseren Verlängerungen der Nervenzellen in Verbindung stehen, so dafs die Gesichtsempfindungen, welche ihren Ursprung in den Stäbchen und Kegeln nehmen, von den Strahlenfasern zu den Nervenzellen und von diesen zu den Fasern des Sehnervs übertragen würden, welcher die Empfindung zum Gehirn leite. Die mosaikartige Stellung und Feinheit der Stäbchen und Kegel macht diese Schicht zur Vermittelung deutlicher Gesichtseindrücke vorzüglich geeignet.

Remak (1) hat kritische Bemerkungen über die Prio-

(1) Compt. rend. XXXVII, 663.

rität einiger der oben erwähnten Entdeckungen mitgetheilt, welche eine widerlegende Entgegnung von Seiten Kölliker's (1) gefunden haben.

Unempfindlicher Fleck des Auges.

Volkmann (2) hat eine Reihe interessanter Versuche und Betrachtungen über die Gesichtsempfindungen, welche an der Stelle des unempfindlichen Flecks im Auge scheinbar stattfinden, veröffentlicht. Wenn man beide Augen auf ein gleichmäfsig erhelltes Feld richtet, so ist kein Intensitätsunterschied an den Stellen des Sehfeldes bemerkbar, welche sich auf die unempfindlichen Flecke des Auges projiciren. Man kann diefs einigermafsen dadurch erklären, dafs dem unempfindlichen Fleck des einen Auges eine empfindende Netzhautstelle im anderen Auge entspricht, welche im Stande ist, die betreffende Lücke im Sehfelde auszufüllen. Diese Erklärung fällt aber weg für Einäugige oder für den Fall, dafs man Ein Auge schliefst; aber auch dann erscheint das Sehfeld ununterbrochen und gleichmäfsig erhellt. Dafs die der unempfindlichen Netzhautstelle entsprechende Parthie des Sehfeldes nicht ohne Weiteres für die Empfindung ausfällt, und die Umgebung zusammenrückt, hat Volkmann u. A. durch einen Versuch mit neun im Quadrat geordneten Punkten bewiesen. Wenn der in der Mitte des Quadrats gelegene Punkt sich auf die unempfindliche Stelle projicirte, also verschwand, rückten darum die auf den Seiten des Quadrats vertheilten Punkte nicht näher zusammen. Ein Quadrat von farbigem Papier auf schwarzem Grunde, dessen Mitte man mit einem andersfarbigen Kreise bedeckt hat, erscheint durchaus in seiner ursprünglichen Farbe, wenn man beim Betrachten mit Einem Auge den farbigen Kreis auf den unempfindlichen Fleck fallen läfst und ihn dadurch zum Verschwinden bringt. Volk-

(1) Compt. rend. XXXVII, 861; vgl. auch Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, 470, bezüglich der Mitwirkung van Trigt's an obengedachten Untersuchungen. — (2) Verhandl. der Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig, 1853, I, 27.

mann zieht aus diesen und ähnlichen Versuchen den Schlufs, dafs es die den unempfindlichen Fleck umlagernden Stellen der Netzhaut sind, welche der Einbildungskraft das Material liefern, mit welchem sie die Stelle des Sehfeldes ausfüllt, welche nicht vermittelst directer Sinneseindrücke wahrgenommen werden kann. Eine Linie, welche im Auge eine Länge von etwa 12° einnimmt, aber mit ihrer èinen Hälfte auf den etwa 6° betragenden Durchmesser des unempfindlichen Flecks fällt, wird in der That nur in ihrer halben Länge gesehen. Eine längere gerade Linie dagegen, welche durch eine Lücke von 6° Gesichtswinkel unterbrochen ist, erscheint *continuirlich*, wenn die Lücke sich gerade auf den unempfindlichen Fleck projicirt. Da die meisten diesen Fleck umlagernden Netzhauttheile in diesem Falle nur den Eindruck des weifsen Grundes erhalten, so ist es bemerkenswerth, dafs die Einbildungskraft sich der durch den Lauf der geraden Linie gegebenen Eindrücke vorzugsweise bemächtigt und sie auch in die leere Stelle überträgt. An Kreisen, rechten Winkeln u. s. w. werden derartige Lücken von der Einbildungskraft nicht mit gleicher Bestimmtheit ausgefüllt. Wir können hier nicht alle die schönen Versuche aufzählen, welche Volkmann zur weiteren Bestätigung seines Satzes anführt und zu deren Wiederholung die gut ausgeführten Tafeln, die der Abhandlung beigegeben sind, dem Leser ohne weitere Mühe Gelegenheit bieten.

Unempfindlicher Fleck des Auges.

Der genannte Forscher geht nun zur Begründung des weiteren Satzes über, dafs die Wirkung der Einbildungskraft, welche bei einseitigem Sehen die Lücke im Sehfelde ergänzt, abhängig ist von der Breite des Netzhautsaumes, welcher den Mariotte'schen Fleck umgiebt und sich im Zustande der Erregung befindet. Wenn man mit Einem Auge ein mit schwarzen Punkten besäetes Papier betrachtet, so ist die kritische Stelle im Sehfeld, wenn ihr Rand auch nirgends von einem dunkelen Punkte berührt wird, doch mit solchen auf weifsem Grunde ebenfalls überzogen, was beweist, dafs nicht nur die unmittelbar begrenzenden

Unempfindlicher Fleck des Auges.

Eindrücke das Resultat bedingen. Ein schwarzer Kreis auf weifsem Felde, dessen Bild im Auge nur um sehr wenig gröfser, als der unempfindliche Fleck ist, erscheint in seiner Mitte, wenn diese auf den Mariotte'schen Fleck fällt, hellgrau; etwas dunkeler dagegen, wenn der schwarze, den Fleck überragende Ring breiter ist; bei 1° Breite hat er die Kraft, das ganze Kreisfeld schwarz erscheinen zu lassen. Beim Betrachten eines bedruckten Papiers sah Volkmann sogar die kritische Stelle mit Buchstaben erfüllt, mit welchen, vermochte er nicht zu entdecken. Wenn von 25 im Quadrat auf weifsem Grunde geordneten, abwechselnd schwarzen und rothen Scheibchen die in die Mitte des Quadrats fallende 13. Scheibe zur Deckung mit dem unempfindlichen Fleck gebracht wurde, erschien die Reihe der kleinen Kreise ergänzt ohne Lücke, wie man nach dem Versuch mit den neun Punkten hätte erwarten können.

Die aus dem Dasein *zweier* unempfindlichen Netzhautstellen resultirenden Phänomene betrachtet Volkmann als hervorgehend aus der gemischten Vorstellung, welche durch die Empfindung der eine unempfindliche Stelle umlagernden Netzhauttheile (r) und die Empfindung der diesem Fleck im andern Auge entsprechenden Netzhautstelle (a) erregt wird. Er theilt die Erscheinungen in solche ein, bei welchen die Empfindung von r, und in solche, bei welchen die Empfindung von a vorherrschend wirkt. Die erstere Art tritt ein, wenn das zweite Auge geschlossen ist oder durch ein gefärbtes Glas sieht, die zweite Art aber dann, wenn r und a gleichen Vortheil des Lichteindrucks geniefsen. Schliefslich beschreibt Volkmann noch einen zur Anstellung der gedachten Versuche bequem eingerichteten Apparat, welcher zudem durch eine Zeichnung versinnlicht ist.

Volkmann (1) hatte früher über den unempfindlichen Fleck zum Theil weniger entwickelte, zum Theil mit obigen

(1) Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Art. Sehen, S. 337.

Unempfindlicher Fleck des Auges.

Resultaten nicht gerade übereinstimmende Ansichten ausgesprochen. Gegen diese Ansichten und offenbar ohne die oben im Auszug mitgetheilte neuere Arbeit Volkmann's zu kennen, treten A. Fick und P. Dubois-Reymond (1) auf, indem sie durch ganz ähnliche, zum Theil identische Versuche, wie Volkmann in seiner neueren Arbeit, zu ähnlichen Schlüssen geführt werden. Eben dieser grofsen Uebereinstimmung wegen ist es nicht erforderlich, hier näher auf die einzelnen Versuche der beiden genannten Forscher einzugehen. Nur wenige ihrer Resultate führen wir besonders an. Betrachtet man einen farbigen Streif auf farbigem Grunde, wenn beide Farben sehr intensiv und rein sind, so sieht man bei andauernder Fixation fast immer den Streifen verschwinden und die Farbe des Grundes durchgehen, wenn sein Netzhautbild bedeutend von der Sehaxe entfernt ist, mag es übrigens in den unempfindlichen Fleck fallen oder nicht. — Die beiden genannten Forscher ziehen den Schlufs, dafs die Intensität der Empfindung nicht allgemein proportional sein könne der lebendigen Kraft, welche von der Nervenperipherie auf das Sensorium übertragen wird. Man würde sonst eine weifse Fläche von objectiv gleicher Helligkeit nicht durchaus gleich hell sehen können. Aber man beobachte selbst dann nicht einmal einen Unterschied in der Helligkeit, wenn man eine weifse Fläche durch ein Innen geschwärztes Rohr betrachte und einmal den unempfindlichen Fleck für das Sehfeld in Anspruch nehme, ein anderes Mal nicht. — Endlich haben Fick und P. Dubois-Reymond die Gröfse und Gestalt des unempfindlichen Flecks mittelst eines Polarcoordinatensystems umschrieben und gemessen, indem sie an einer gleichmäfsig grauen gegenüberliegenden Wand einen festen schwarzen Punkt zur Fixation des linken Auges (bei geschlossenem rechten Auge) und einen zweiten beweglichen dunkeln Punkt in der Weise benutzten, dafs sie untersuch-

(1) Müller's Archiv d. Anatomie u. Physiologie, 1853, 396.

ten, in welchem Abstand des Auges von der Wand der letztere Punkt an verschiedenen Stellen der Grenze des unempfindlichen Flecks zum Verschwinden kam. Die horizontale Breite im Winkelmafs betrug für einen Beobachter 6°,3, für den andern 5°,4; in absolutem Mafs dagegen in einem Falle 1mm,61, im andern Falle 1mm,37.

Verhalten der unsichtbaren Strahlen zu den Augenmedien.

Die Versuche, welche vor einigen Jahren Brücke (1) über die Absorption der chemisch wirkenden Strahlen durch die Augenmedien anstellte, ergaben, dafs Guajactinctur, welche unter dem Einflufs der directen Strahlen rasch dunkelblau wurde, unter Einwirkung solcher Strahlen, welche vorher durch eine Augenlinse gegangen waren, sich nur gelbgrün färbte, ja dafs manchmal die dunkelblaue Farbe durch solche Strahlen wieder rückwärts in gelbgrüne verwandelt wurde. Die Hornhaut und Glasfeuchtigkeit brachten die nämliche Wirkung in geringerem Grade hervor; am Stärksten war sie, wenn Hornhaut und Linse vereinigt angewendet wurden. Brücke schlofs aus diesen Versuchen, dafs die Strahlen von hoher Brechbarkeit, welche die Guajactinctur blau färben, von den Augenmedien absorbirt werden, mithin nicht zur Retina gelangen. Da er auch Gründe hatte, anzunehmen, dafs die jenseits des Roth liegenden weniger brechbaren Strahlen von den Augenmedien absorbirt werden, so war er der Ansicht, dafs gerade diese Absorptionen die Ursache der Begrenzung des Spectrums auf den gewöhnlich sichtbaren Theil sei. — Donders (2) hat nun die von Stokes neuerdings ausführlich untersuchte Fluorescenz benutzt, um sich über die Absorption des stark brechbaren unsichtbaren Lichtes durch die Augenmedien zu vergewissern. Er wandte ein sehr gutes Sonnenspectrum an, welches in ein dunkles Zimmer auf einen mit schwefels. Chininlösung bestrichenen Schirm geworfen wurde. Das Spectrum hatte zwischen den Linien

(1) Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1845, 262; 1846, 379. — (2) Müller's Archiv f. Anatomie u. Physiologie, 1853, 459.

B und H 19,5 Centimeter Länge, und der sonst unsichtbare Theil war noch bis zu den Streifen der von Stokes (1) mit n bezeichneten Gruppe zu sehen. Donders brachte Schichten der Glasfeuchtigkeit von 17 bis 90 Millimeter Dicke vor die Spalte, welche das Licht einließ. Eine Schichte von 20 Millimeter gab überhaupt keine merkliche Schwächung des Lichtes; dickere Lagen schwächten zwar das Spectrum, aber für die Strahlen von hoher Brechbarkeit, welche man nur auf der Chininschichte wahrnimmt, nicht mehr, als für die übrigen. Die wässerige Feuchtigkeit, die Hornhaut, die Linse, sowie ganze Augen, welche frisch von Kaninchen und Hunden ausgeschnitten waren, gaben entschieden und zweifellos das nämliche Resultat. Auch davon glaubt Donders sich mit Sicherheit überzeugt zu haben, daſs die Retina selbst von den Strahlen auch der höchsten Brechbarkeit durchdrungen wird. Diese gelangen demnach zu der den Lichteindruck aufnehmenden Stäbchenschicht. Warum sie dennoch unsichtbar bleiben, bedarf einer weiteren Erklärung.

Verhalten der unsichtbaren Strahlen zu den Augenmedien.

R. Hunt (2) hat Vergleichungen vorgenommen zwischen den Aenderungen, welche in der Lichtintensität der verschiedenen Theile des Sonnenspectrums und in ihrer chemischen Kraft durch den Einfluſs absorbirender Mittel hervorgerufen werden. Er pflichtet dem von E. Becquerel ausgesprochenen Satze, wonach mit der Aufhebung des Lichtes in irgend einem Theile des Spectrums durch Absorption auch die chemische Wirkung verschwinde, nicht in voller Ausdehnung bei. Gewisse gelbe Gläser löschen Theile des blauen Lichtes aus, ohne zugleich auch die chemische Wirkung an diesen Stellen zu unterbrechen, während diese Strahlen durch andere Mittel gehen, ohne ihre Leuchtkraft zu verlieren, aber nicht mehr chemisch wirken. Hunt glaubt sogar bemerkt zu haben, daſs absorbirende Mittel

Chemische Wirkungen des Lichtes.

(1) Vgl. diesen Bericht S. 169. — (2) Instit. 1858, 383; Sill. Am. J. [2] XVI, 416.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

manchen Theilen des Spectrums, welche ohnedem unwirksam waren, eine chemisch wirkende Kraft verleihen. Glas, welches mit Silberoxyd gelb gefärbt war, absorbirte alle brechbareren Strahlen vom Grün ab, das gelbe Licht, welches vorher chemisch nicht wirkte, war unter den durch das Glas gegangenen Strahlen das einzig wirksame. — Im Allgemeinen jedoch will Hunt die früher ausgesprochene Ansicht, dafs die leuchtenden von den chemisch wirkenden Strahlen wesentlich verschieden seien, nicht länger festhalten.

Photographie.

Schnaufs (1) hat sich mit der Theorie der photographischen Processe beschäftigt. Er brachte folgende präparirte Papiere in die Camera obscura : 1) ein nur mit Jodsilber imprägnirtes Papier, welches 20 Stunden lang in destillirtem Wasser gelegen hatte; 2) ein nur mit salpeters. Silber getränktes Papier; 3) ein mit einer Mischung von salpeters. Silber und Essigsäure getränktes Papier; 4) ein eben solches, nachdem der Lösung noch Gallussäure zugesetzt war; 5) ein mit reinem Jodsilber getränktes und getrocknetes Papier, mit neutraler Lösung von salpeters. Silber bestrichen. Sämmtliche Platten wurden in gleichem Abstande der Einwirkung einer mit indirectem Sonnenlichte beleuchteten Statue 100 Secunden lang ausgesetzt. Nr. 1 zeigte selbst unter mehrstündiger Einwirkung von Gallussäure keine Schwärzung; Nr. 2 war unverändert, wurde aber durch Gallussäure sogleich auf der ganzen Fläche gebräunt; Nr. 3 zeigte weder ohne, noch mit Gallussäure ein Lichtbild, letztere brachte in Stunden keine Reduction hervor; Nr. 4 verhielt sich von Nr. 3 nicht verschieden; Nr. 5 gab mit Gallussäure und etwas Eisessig behandelt ein Bild; letzterer hinderte die Reduction auf den vom Licht nicht getroffenen Stellen. Schnaufs schliefst aus diesen Versuchen, dafs nur Jodsilber und salpeters. Silber ver-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 1; J. pr. Chem. LIX, 186; Dingl. pol. J. CXXX, 75.

Photographie.

einigt eine empfindliche Schicht bilden, so dafs das Licht den letzteren Körper erst durchdringen mufs, ehe es zu ersterem gelangt. Bei dem Processe der Reduction schlägt sich das aus der Silberlösung reducirte Silber auf die vom Lichte getroffenen Stellen des Jodsilbers. Wird die Silberlösung nach der Exposition abgewaschen, so erzeugt Gallussäure kein Bild mehr. — Die Wirkung der Essigsäure besteht nach dem Verfasser darin, dafs sie an den von dem Lichte nicht getroffenen Stellen jeden basischen Einflufs fern hält, welcher die Reductionsfähigkeit der Gallussäure in bedenklichem Grade erhöhen könnte. Aehnlich wie Essigsäure wirken einige Metallsalze, deren Basen schwer lösliche Verbindungen mit Gallussäure geben, z. B. salpeters. Zinkoxyd, salpeters. Bleioxyd. — Auch bei Anwendung von Eisenoxydulsalzen als Reductionsmittel hat die Essigsäure ähnliche Wirkung.

Bertsch (1) ist der Ansicht, dafs das häufige Mifslingen der Lichtbilder, bei Anwendung sehr empfindlicher Reagentien, insbesondere der Collodionbilder, auf einer Reduction beruhe, welche die Silbersalze nicht selten in vor dem Licht ganz geschützten Räumen durch in der Luft verbreiteten freien Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff oder Dämpfe ätherischer Oele, kurz aller Körper, welche leicht Wasserstoff abgeben, erleiden. Wo kurz vorher Anstriche mit Oelfarbe oder mit Terpentinfirnifs gemacht seien, stelle sich jene reducirende Wirkung sicher ein. Es genüge, um ihr zu begegnen, etwas Chlor in dem Raume zu verbreiten, worin man die photographischen Operationen vornehme.

Mathis (2) hat ein neues Verfahren der Darstellung einer empfindlichen Collodionschichte angegeben; es ist ferner eine Methode (3) beschrieben worden, Collodionplatten zu

(1) Compt. rend. XXXVII, 135; Dingl. pol. J. CXXX, 49; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 219; Pharm. Centr. 1853, 702. — (2) Dingl. pol. J. CXXVII, 65, aus Moigno's Cosmos 1852, Nr. 31. — (3) Dingl. pol. J. CXXVIII, 315, aus Journ. of the society of arts.

Photographie.

taglanger Aufbewahrung geeignet zu machen. Ein photographisches Verfahren zur Darstellung von Naturscenen hat Stewart (1) mitgetheilt. Mayall (2) erfand eine Methode, den Hintergrund von Lichtbildern in zarter Schattirung nach Crayonmanier darzustellen. Wulff (3) erfand ein Verfahren, direct positive Bilder auf Kattun, Leinwand, Seide und Wachstuch zu erhalten. Eine verbesserte Fabrikation der Platten für Daguerre'sche Lichtbilder wurde von Fr. Engelhard (4), ein pneumatischer Apparat zum Halten solcher Platten beim Putzen von J. Albert (5) erfunden.

Heilmann (6) hat einen Linsenapparat construirt, um mit dessen Hülfe aus den negativen unmittelbar positive Bilder in beliebig vergröfsertem und verkleinertem Mafsstabe darzustellen.

Plaut (7) hat angegeben, dafs ein auf Glas dargestelltes Eiweifsbild durch Erhitzen bis zum Rothglühen in ein positives Bild umgewandelt wird, in welchem das Silber so fest dem Glase anhaftet, dafs man es poliren kann. Mittelst Flufssäure kann man die nicht versilberten Stellen anätzen. Wenn man das Erhitzen fortsetzt, bis die Glasoberfläche in Flufs kommt, so wird das Bild förmlich eingebrannt und mit einem Glasfirnifs überzogen.

Photographische Stahlstiche.

Talbot (8) ist nach vielfältigen Bemühungen, Stiche auf Stahlplatten nur durch die Wirkung des Lichtes und chemischer Agentien, ohne Beihülfe des Grabstichels, zu erhalten, zu der folgenden Methode gelangt, welche be-

(1) Dingl. pol. J. CXXVII, 138, aus Moigno's Cosmos 1852, Nr. 34. — (2) Dingl. pol. J. CXXVIII, 347, aus Practical Mechanics Journal, Mai 1853, 45. — (3) Dingl. pol. J. CXXIX, 465, aus Moigno's Cosmos. — (4) Dingl. pol. J. CXXIX, 78, aus Moigno's Cosmos, Juni 1853. — (5) Dingl. pol. J. CXXIX, 94. — (6) Compt. rend. XXXVII, 136; Dingl. pol. J. CXXX, 50. — (7) Dingl. pol. J. CXXX, 155, aus Moigno's Cosmos, 1853, III, 331. — (8) Compt. rend. XXXVI, 780; Instit. 1853, 145; Dingl. pol. J. CXXVIII, 296; J. pr. Chem. LIX, 410; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 216.

reits gute, wenn auch nicht vollkommene Resultate geliefert hat. Die Stahlplatte wird durch Eintauchen in Weinessig, welcher mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, geeignet gemacht, die photographische Schicht, womit sie überzogen werden soll, festzuhalten; sie wird alsdann getrocknet und etwas erwärmt und hierauf die lichtempfindliche Schichte, bestehend aus einer Mischung von Leim und zweifachchroms. Kali, aufgetragen und über der Weingeistlampe langsam getrocknet, bis die Oberfläche eine schöne, gleichmäfsig gelbe Farbe angenommen hat. Zeigen sich wolkenartige Streifen, welche auf einer Art mikroscopischer Krystallisation beruhen, so ist diefs ein Zeichen, dafs man zu viel chroms. Salz genommen hat, und man mufs, indem man diesen Fehler verbessert, von Neuem beginnen. — Um flache Gegenstände, wie Spitzen oder Pflanzenblätter, abzubilden, kann man diese unmittelbar auf die lichtempfindliche Schichte auflegen. Von andern Gegenständen, welche überhaupt zu dieser Art der Darstellung sich eignen, mufs man zuerst ein positives Lichtbild anfertigen, welches dann auf die Stahlplatte gelegt wird. Man läfst nun das volle Sonnenlicht wenige Minuten einwirken, bis man eine getreue Abbildung, gelb auf braunem Grunde, erhalten hat; bringt die Platte hierauf 1 bis 2 Minuten in kaltes Wasser, welches das Bild bleicht, taucht es dann einige Augenblicke in Alkohol, läfst diesen abtropfen und trocknet langsam in mäfsiger Wärme. Das Lichtbild, welches nun weifs auf braunem Grunde erscheint, tritt meist etwas erhaben hervor, da an den vom Licht veränderten Stellen das Wasser das Chromsalz wegnimmt und die Leimschichte etwas aufquellen macht. Wollte man nun mit verdünnter Salpetersäure ätzen, so würde diese zwar die vom Licht getroffenen Stellen zuerst, sehr bald aber auch die übrige Stahlfläche angreifen, und man würde keine scharfe Gravirung erhalten. Das Platinchlorid dagegen hat die Eigenschaft, die Leimschichte unverletzt zu lassen, den Stahl dagegen anzugreifen. Es scheint übrigens das Gelingen der Gravirung von einem

Photographische Stahlstiche.

Photographische Stahlstiche.

Concentrationsgrad der Lösung abzuhängen, welcher sich bei verschiedenen Operationen keineswegs gleich bleibt. Wenigstens schreibt Talbot vor, man solle zuerst eine vollkommen gesättigte Lösung von Platinchlorid darstellen, hierauf noch ein Viertel des Volums Wasser zufügen und die Concentration dann mittelst einiger Proben noch corrigiren. Giefst man von dieser Lösung eine äufserst dünne Schichte auf die horizontal gehaltene Stahlplatte, so sieht man nach zwei Minuten das weifse Lichtbild in Folge der Auflösung des Stahls sich schwärzen. Nach abermals zwei Minuten läfst man die Platinlösung ablaufen, trocknet mit Fliefspapier, wascht mit Wasser, welches Kochsalz aufgelöst enthält, und entfernt dann durch kräftiges Reiben mit einem Schwamme die ganze Leimschicht, so dafs der Stahlstich zu Tage kommt.

Eine eigenthümliche Methode hat Talbot angewendet, um zarte Schattirungen auf den abzubildenden Gegenständen anzubringen. Er bedeckt die lichtempfindliche Schichte der Stahlplatte zuerst mit einem Krepp oder mit schwarzer Gaze. Unter der Einwirkung der Sonne überzieht sich die Platte dann mit einer grofsen Menge sehr feiner Linien, welche nachgehends, wenn man den Gegenstand sich abbilden läfst, an den Stellen, wo das Licht fortwährend sehr stark einwirkt, wieder zerstört werden und nur in den dunkleren Räumen als feine Schattirung zurückbleiben. Durch mehrfaches Uebereinanderlegen des Zeuges erhält man mehrere Systeme sich kreuzender dunkeler Linien.

Nièpce de Saint Victor (1) hat, durch Talbot's Publication aufgefordert, die Versuche, welche er nach dem Vorgang seines Oheims N. Nièpce gemeinschaftlich mit Lemaitre zur unmittelbar photographisch-chemischen

(1) Compt. rend. XXXVI, 908; Instit. 1853, 191; Dingl. pol. J. CXXVIII, 371; J. pr. Chem. LIX, 363; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 218; bezügl. Prioritätsreclamation vgl. Compt. rend. XXXVI, 784 u. 801.

Gravirung von Stahlplatten anstellte, bekannt gemacht. Sein Verfahren ist das folgende. Nachdem die Stahlplatte mit Kreide geputzt ist, giefst man eine Lösung von 1 Theil Salzsäure in 20 Theilen Wasser darauf, wascht dann wieder mit Wasser ab und trocknet. Hierauf trägt man mittelst einer mit Leder überzogenen Walze eine Schichte von in Lavendelöl gelöstem Asphalt *(bitume de Judée)* auf die polirte Platte, trocknet bei mäfsiger Wärme und hält die Platte dann vor Licht und Feuchtigkeit geschützt. — Um ein Lichtbild auf die Platte zu übertragen, legt man eine positive, auf Albumin oder Wachspapier dargestellte Photographie auf dieselbe, und läfst entweder directes Sonnenlicht eine Viertelstunde lang oder diffuses Tageslicht eine Stunde lang einwirken. Man löst nachher die Firnifsschichte mit einer Mischung von 3 Theilen rectificirtem Naphtaöl und 1 Theil Benzin, entfernt dann das Lösungsmittel mit Wasser und trocknet. — Die Methode des Aetzens rührt von Lemaitre; derselbe bedient sich einer Mischung von 1 Volum Salpetersäure auf 8 Volume Wasser und 2 Volume Alkohol. Letzterer hat die Wirkung, dafs das Aetzmittel die Platte sofort angreift, sobald es darauf kommt. Lemaitre läfst es zuvörderst nur kurze Zeit einwirken, nimmt es dann mit Wasser weg und trocknet. Er läfst hierauf eine Wolke von feinem Harzstaub auf die Platte niederfallen und bringt das Harz durch Erwärmen zum Schmelzen. Hierdurch wird der Firnifs auf den nicht zu ätzenden Theilen der Platte dergestalt befestigt, dafs man dann unbesorgt das Aetzmittel so lange einwirken lassen kann, bis man eine hinreichend tiefe Gravirung erhalten hat. — Chevreul (1) weist darauf hin, dafs es interessant sei, zu erforschen, ob bei dem beschriebenen Verfahren der Asphaltfirnifs sich allein durch den Einflufs des Lichtes oder unter Mitwirkung des Sauerstoffs verändere.

Photographische Stahlstiche.

(1) Compt. rend. XXXVI, 911.

Photographische Stahlstiche.

In einer späteren Mittheilung beschreibt Nièpce (1) einige Verbesserungen an dem gedachten Verfahren. Er wendet einen Firnifs an, bestehend aus 100 Theilen Benzin auf 5 Theile Judenpech und 1 Theil reines gelbes Wachs, welcher sich nicht nur so flüssig wie Collodion über die Platte verbreitet und in zehn Minuten vollständig trocknet, sondern auch durch Aufgiefsen von wasserfreiem Aether mit einigen Tropfen Lavendelöl so empfindlich gegen das Licht gemacht wird, dafs bei diffusem Licht eine Exposition von einer Viertelstunde, in directem Sonnenlicht von wenigen Minuten genügt. Auch das Auflösungsmittel hat Nièpce abgeändert; er gebraucht eine Mischung von 5 Theilen Steinöl mit 1 Theil Benzin. Bezüglich einer Menge einzelner Vorschriften, durch deren Befolgung nach Nièpce allein ein gutes Resultat der Operation gesichert werden kann, verweisen wir auf die angeführte Abhandlung.

Photographieen auf Stahlplatten.

A. Martin (2) beschreibt eine Methode der Darstellung photographischer Bilder auf Stahlplatten. Letztere werden mit dem gewöhnlichen Aetzgrund, dann mit einer jodirten Collodionschichte überzogen, in ein Bad von salpeters. Silberoxyd getaucht u. s. w. Nachdem das Bild durch ein Bad von Cyansilber von dem nicht veränderten Jodsilber befreit ist, wird es im Wasser gewaschen, in eine Lösung von Dextrin getaucht und getrocknet. Der Künstler kann nun nach dem Bilde radiren und dabei ein zweites, auf Glas dargestelltes Bild als Muster vor Augen haben. Man kann nach der nämlichen Methode Bilder auf beliebigen Metallblechen oder auf Pappe darstellen, wenn man sie vorher mit dem Aetzfirnifs überzieht.

Photographie auf lithographischem Stein.

Es sind zwei Methoden beschrieben worden, Lichtbilder direct oder indirect auf lithographischen Stein zu bringen, so dafs dann auf die gewöhnliche Art Abzüge von den-

(1) Compt. rend. XXXVII, 667; Instit. 1853, 377; Dingl. pol. J. CXXX, 275; J. pr. Chem. LXI, 442. — (2) Compt. rend. XXXVI, 703; Dingl. pol. J. CXXVIII, 315.

Photographie auf lithographischem Stein.

selben genommen werden können. Lemercier, Lerebours und Barreswil (1) überziehen den Stein mit Asphaltfirnifs, bedecken ihn dann mit dem negativen Lichtbild und lassen die Sonnenstrahlen einwirken. Der Firnifs wird an den vom Licht betroffenen Stellen, vielleicht unter Beihülfe des Sauerstoffs, unlöslich. Wenn man den Stein dann mit Aether wascht, so kann man ihn nachher nach den gewöhnlichen Methoden der Lithographie behandeln und positive Abzüge des Lichtbildes erhalten. — Gori (2) bemerkt, dafs, wenn man den Stein mit einer dünnen Harzschichte überziehe und das Licht durch ein negatives Bild auf diese Schichte einwirken lasse, sie an den hellen Stellen den Zusammenhang verliere; schwärze man dann den Stein, so hafte die seifenartige lithographische Schwärze an den veränderten Stellen des Ueberzugs fest an dem Stein, an den anderen Stellen aber an dem Harze; wenn man die Zeichnung säuere, dann den ganzen Ueberzug mit Alkohol oder Aether abwasche, so könne man Abdrücke nach dem gewöhnlichen Verfahren nehmen. — Halleur (3) schlägt zu dem gedachten Zwecke folgendes Verfahren vor. Man giebt einem Stein durch Schleifen das Korn, wie für feine Kreidezeichnung, tränkt ihn wiederholt mit einer schwachen und möglichst neutralen Lösung von oxals. Eisenoxyd, so dafs dieselbe recht tief in den Stein eindringt. Derselbe läfst sich dann, gegen das Licht geschützt, lange aufbewahren, ohne seine Empfindlichkeit zu verlieren. Am Besten wird der Stein noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt und wenn dieses lange genug gewirkt hat, erscheint schon bei der Herausnahme das Bild in bräunlicher Färbung. Durch Uebergiefsen mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak ruft man es kräftiger hervor, wascht dann ab

(1) Instit. 1853, 164; Dingl. pol. J. CXXVIII, 369, aus Moigno's Cosmos 1853, Nr. 26; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 219. — (2) Dingl. pol. J. CXXVIII, 370, aus Moigno's Cosmos 1852, I, 397. — (3) Dingl. pol. J. CXXIX, 281.

und übergiefst den Stein mit stark verdünnter Oxalsäure, um ihn zu ätzen. Alsdann verfährt man nach den gewöhnlichen Methoden der Lithographie.

Photographieen auf Wachspapier.

Crookes (1) hat eine Methode beschrieben, Lichtbilder auf Wachspapier darzustellen, auf deren ausführliche Beschreibung wir hier nicht näher eingehen, da sie eigentlich nur eine Abänderung des früher mitgetheilten Verfahrens von Legray (2) ist. Das nach Crookes' Angabe zubereitete Papier braucht nur 2 Minuten dem Lichte ausgesetzt zu werden, und man kann es einige Wochen aufbewahren, ehe man es aussetzt oder ehe man das Bild entwickelt.

Photographische Abbildungen mit dem Kalkmikroscop.

Kingsley (3) ist es gelungen, auf möglichst empfindlichen Collodionplatten gute photographische Abbildungen kleiner Objecte mittelst des Kalklichtmikroscopes zu erhalten. Er hat das letztere Instrument zu dem genannten Zwecke besonders zusammengesetzt aus vier Linsensystemen, deren erstes die Strahlen der Lichtquelle möglichst vollständig sammelt, während das zweite System sie auf das Object verdichtet, das dritte als vergröfserndes Objectiv-, das vierte als abermals vergröfserndes Ocularsystem wirkt. Aus der der Abhandlung beigegebenen Figur kann man die Stellung und Krümmung der Linsen im Einzelnen entnehmen. Um ein Bild von 6 Zoll Durchmesser zu erhalten, war eine Wirkungszeit von 1 Minute hinreichend. Selbst auf Daguerreotypplatten erhielt Kingsley mit seinem Mikroscop deutliche Abbildungen in weniger als 6 Minuten. Sonnenlicht wirkte fast momentan. — Das Collodion wurde zu dem gedachten Zweck in der Art präparirt, dafs zu der Auflösung von Schiefsbaumwolle in Aether Jodkalium zugesetzt wurde, worin eine kleine Menge Jodsilber, ferner eine kleine Menge von Bromeisen oder von Jod- oder Bromarsenik gelöst war. Das Bild wurde mittelst salpeters.

(1) Dingl. pol. J. CXXX, 201, aus Moigno's Cosmos, 1853, Sept., 432. — (2) Jahresber. f. 1851, 218. — (3) Phil. Mag. [4] V, 459.

Eisenoxyduls, oder einer Lösung von Pyrogallussäure in Essigsäure und Wasser hervorgerufen, und mittelst unterschwefligs. Natron fixirt.

Photographische Bilder für das Stereoscop.

Barnard (1) beschreibt eine Methode, wie die beiden für das Stereoscop bestimmten photographischen Bilder desselben Objects gleichzeitig neben einander auf der empfindlichen Platte der dunkeln Kammer erhalten werden können. Er wendet zu dem gedachten Zwecke zwei neben einander vertical aufgestellte Spiegelplatten an, welche um die verticale Kante, in welcher sie an einander stofsen, mit einem Charnier beweglich sind.

Heliochromie.

J. Campbell (2) hat sich der weiteren Ausbildung der von E. Becquerel und Nièpce (3) erfundenen Kunst der Darstellung farbiger Lichtbilder gewidmet. Er schreibt vor, 1 Theil Kupferchlorid und 1 Theil Eisenchlorid, jedes in 3 bis 4 Theilen Wasser zu lösen, die Silberplatte dann als positiven Pol einer Säule, deren negativer Pol durch eine Platinplatte vertreten ist, in jene Lösung tauchen zu lassen. Bei Anwendung von zwei Grove'schen Elementen sei in 2 Minuten die Farbe der Platte in Lila oder Röthlichbraun übergegangen, worauf man sie mit Regenwasser abwaschen und mit gröfster Sorgfalt über der Weingeistlampe trocknen soll. Die Farbe mufs in Kirschroth übergehen, ohne dafs man die Temperatur von 100° überschreitet, weil sich sonst die empfindliche Schichte ablösen würde. Alle diese Operationen können im vollen Tageslicht vorgenommen werden, nur das directe Sonnenlicht mufs ausgeschlossen werden. Wenn man nun die Platte in die dunkle Kammer bringt, und als Gegenstand eine von directem Sonnenlicht beleuchtete gemalte Lithographie wählt, so werden nach 2 bis 3 Stunden die Farben bemerklich, nach 5 bis 6 Stunden erhält man eine gute Copie.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 348. — (2) Dingl. pol. J. CXXVII, 143, aus Moigno's Cosmos, 1852, Nr. 32. — (3) Jahresber. f. 1849, 164; f. 1851, 208; f. 1852, 213 u. 215.

Helio-chromie.

Hat man aber die Platte vor dem Einbringen in die dunkle Kammer in eine schwache Auflösung von Fluornatrium getaucht, so wird nicht nur die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt, sondern die Farben werden auch bleibend fixirt. Doch ist letzteres, wie Campbell in einem späteren Zusatz bemerkt, nur von dem zerstreuten Tageslichte und auch von diesem nur für eine gewisse Dauer zu verstehen. Unter vielen andern Chlor-, Brom- und Fluorverbindungen, welche der genannte Forscher noch als Beschleunigungsmittel versuchte, zeichnet er die Fluorwasserstoffsäure und das chromsaure Chromchlorid aus. Erstere läfst die rothe und blaue Farbe sehr gut gelingen, aber Braun und Schwarz gehen in Roth über. Die Chlorchromsäure ist in dieser Beziehung vorzuziehen, die Platte darf aber nur wenige Secunden in dieselbe getaucht werden. Bei Anwendung der Beschleunigungsmittel kommt ein Bild manchmal schon in 1 bis 2 Stunden, gewöhnlich aber erst in 3 bis 4 Stunden zu Stande. — Wenn die Lichter der Platte durch zu lange Exposition theilweise gelitten haben, so können sie mittelst Ammoniak restaurirt werden. Eine dünne Schicht von farblosem Firnifs erhöht den Effect der Farben sehr.

In einer zweiten Mittheilung bemerkt Campbell (1), dafs es ihm gelungen sei, den Procefs der Heliochromie noch weit mehr, als durch die vorher angeführten Mittel, dadurch zu beschleunigen, dafs er über die empfindliche Platte während der Exposition einen Strom eines reducirenden Gases, Wasserstoffgas, schweflige Säure, Kohlenwasserstoffgas, leitete. Bilder, welche sonst 5 Stunden erforderten, kommen unter diesen Umständen in einer halben Stunde zu Stande. Bei Anwendung des letzteren Gases wurden aber die Farben nicht mit demselben Glanze abgebildet, wie bei andern Versuchen. Wenn man aufser der Einwirkung der genannten Gase noch das Mittel zu Hülfe

(1) Dingl. pol. J. CXXVIII, 49, aus Moigno's Cosmos, 1853, 341.

nimmt, die empfindliche Platte während der Exposition zum positiven Pol einer galvanischen Säule zu machen, so erhält man Bilder in 4 bis 5 Minuten, deren Zustandekommen sonst eben so viele Stunden erfordert. Die Bilder sind dann unter einer Schicht entwickelt, welche fest und hart ist, wie Email, und einer beträchtlichen Reibung widersteht.

Jodbilder.

Es ist in einem früheren Berichte (1) mitgetheilt worden, wie Nièpce de Saint Victor die Eigenschaft der Joddämpfe, sich auf den schwarzen Parthieen eines Kupferstichs oder einer Lithographie vorzugsweise zu verdichten, benutzte, um Abdrücke auf mit Stärkekleister getränktem Papier darzustellen. Erst neuerdings ist es Nièpce (2) geglückt, diese Abdrücke, welche früher vergänglicher Natur waren, zu fixiren. Man taucht das Papier oder die Glasplatte, worauf das Jodstärkebild erhalten wurde, in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd; die Zeichnung verschwindet alsdann, indem an die Stelle der Jodstärke nunmehr Jodsilber tritt. Setzt man dann die Platte dem Lichte aus, so erleidet das empfindliche Jodsilber eher eine Veränderung, als das salpeters. Silberoxyd, womit der vorher weifs gebliebene Theil der Platte sich überzogen hat. Man bringt hierauf das Bild mit Gallussäure zum Vorschein und fixirt mit unterschwefligs. Natron.

Weiter bemerkt Nièpce, dafs ein geübter Photograph, Bayard, noch eine weitere Anwendung von den Joddämpfen gemacht habe. Er legt den mit Joddämpfen imprägnirten Kupferstich auf eine mit empfindlicher Albuminschichte überzogene Glasplatte und bringt so negative Bilder hervor. Von diesen erhält er dann beliebig viele und zwar sehr gute positive Abdrücke, ohne dafs dem ursprünglich angewendeten Stich hierbei irgend Schaden geschieht.

---

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 231. — (2) Compt. rend. XXXVI, 581; Instit. 1853, 105; Phil. Mag. [4] V, 388; Dingl. pol. J. CXXVIII, 137; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 215; Sill. Am. J. [2] XVI, 113.

Magnetismus. Magnete aus Gufseisen.

Crahay (1) hat mitgetheilt, dafs Florimond, Professor in Löwen, das Gufseisen mit sehr gutem Erfolge anstatt des Stahls zur Anfertigung künstlicher Magnete angewendet habe. Graues Gufseisen soll sich am Besten zu diesem Gebrauche eignen. Es erlange, wie der Stahl, durch Härten Coërcitivkraft, und von dem erreichten Härtegrade hänge die Dauerhaftigkeit des ihm beigebrachten Magnetismus ab. Das Härten müsse aus der Rothglühhitze geschehen, wenn ein kräftiger und bleibender Magnetismus erzielt werden solle. Florimond empfiehlt, den glühenden Stab vor dem Eintauchen in kaltes Wasser mit gepulvertem gelbem Blutlaugensalz zu überstreuen. Der Magnetismus soll bei dieser Behandlung dem Gufseisen viel hartnäckiger anhaften, als dem gehärteten Stahl.

Electromagnetismus.

Du Moncel hat über die Einwirkung der Magnete auf magnetische Körper, die noch nicht magnetisirt sind (2), ferner über den Kraftverlust, welchen Electromagnete unter gewissen Bedingungen nach wiederholter Benutzung erleiden sollen (3), endlich über die magnetischen Wirkungen der Ströme, je nach der Natur der Säule und der Beschaffenheit des Gewindes (4), Mittheilungen gemacht. Neues für die Leser dieser Berichte hat er nicht gefunden.

Dub (5) hat seine Untersuchungen über die Gesetze der Anziehung der Electromagnete (6) fortgesetzt. In einer früheren Abhandlung (7) hatte er Zweifel ausgesprochen gegen die Richtigkeit des von Lenz und Jakobi gegebenen Erfahrungssatzes : dafs der in Eisenstäben von gleicher Länge, aber ungleicher Dicke, durch gleiche magnetisirende Kräfte erzeugte Magnetismus dem Durchmesser dieser Stäbe proportional sei. Seine neuesten Versuche sprechen nun ganz entschieden zu Gunsten des von J. Müller (8) auf-

(1) Instit. 1853, 379. — (2) Compt. rend. XXXVI, 385. — (3) Compt. rend. XXXVI, 387; Instit. 1853, 74. — (4) Compt. rend. XXXVI, 788; Instit. 1853, 10. 169. — (5) Pogg. Ann. XC, 248. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 225; f. 1851, 225; f. 1850, 202. — (7) Pogg. Ann. LXXXVI, 557. — (8) Fortschritte der Physik I, 498.

gefundenen Gesetzes : dafs, soweit man den Stabmagnetismus der Stromstärke proportional setzen kann, der durch gleiche Ströme in gleich langen cylindrischen Eisenkernen erzeugte Magnetismus der Quadratwurzel aus dem Stabdurchmesser proportional ist. Electromagnetismus.

In aller Strenge findet übrigens Dub dieses Gesetz nur dann bestätigt, wenn die Drahtwindungen sich dem Eisenkern eng anschliefsen; wahrscheinlich weil nur in diesem Falle die dem Ende des Kerns nahe liegenden Windungen ihre volle magnetisirende Kraft ausüben können.

Soll die Gröfse des erzeugten Magnetismus aus den Wirkungen auf eine entfernte kleine Magnetnadel abgeleitet werden, so müssen die Stäbe so weit von der Nadel entfernt aufgestellt sein, dafs der Radius des dicksten der unter einander verglichenen Stäbe nur einen geringen Bruchtheil vom Abstande der Nadel beträgt.

Die Tragkraft eines Electromagnets verhält sich bekanntlich wie das Quadrat des in seinem Eisenkern entwickelten Magnetismus; da letzterer nun wieder der Wurzel aus dem Durchmesser proportional sein soll, so folgt, dafs die Tragkraft verschiedener gleich langer cylindrischer Eisenkerne sich direct wie ihre Dicke verhalten mufs. Auch diese Folgerung wurde durch den Versuch bestätigt, sobald nur alle, die Wechselwirkung zwischen Magnet und Anker störenden zufälligen Einflüsse entfernt waren.

Als Anker wählte Dub nach dem von Tyndall gegebenen Beispiele (1) eiserne Kugeln. Dieselben waren allemal von gleichem Durchmesser mit dem Eisenkern, und von der Polfläche durch ein Stück Schreibpapier getrennt.

Um die Wirkung hufeisenförmiger Electromagnete auf eine entfernte Magnetnadel zu prüfen, bediente sich Dub (2) desselben Verfahrens, welches früher Koosen (3) bei geraden Stäben angewendet hat. Dabei wurden die Huf-

(1) Jahresber. f. 1851, 223. — (2) Pogg. Ann. XC, 436. — (3) Jahresb. f. 1852, 224.

Electro-magnetismus. eisen so aufgestellt, dafs ihre Pole in gleiche Höhe mit der Nadel der Tangentenbussole, und die Verbindungslinie der Pole in die Richtung von Osten nach Westen vom Mittelpunkte der Nadel zu liegen kamen.

Es ergab sich, was allerdings vorauszusehen war, dafs, so lange die Eisenkerne den Sättigungspunkt nicht erreicht hatten, der erzeugte Magnetismus dem Strome proportional blieb, mochten nun die Pole frei oder mit ihrem Anker bedeckt sein. Auch wurde gefunden, dafs Eisenkerne in Hufeisenform bei vorgelegtem Anker den Sättigungspunkt früher erreichen, als wenn der Anker entfernt ist.

Bei ungleicher Dicke der Hufeisen trat dasselbe Verhältnifs ein, wie bei geraden Stäben von verschiedenen Durchmessern. Der Magnetismus nahm zu wie die Wurzel aus dem Durchmesser. Die Tragkraft zeigte sich dem Durchmesser proportional.

Bei einem und demselben Eisenkern, gerade oder gebogen, vergröfserte sich die Tragkraft für gleiche magnetisirende Kräfte des Stroms, je mehr diese in der Nähe der Pole concentrirt werden konnten (1).

Waren beide Schenkel eines Hufeisens ihrer ganzen Länge nach mit den Drahtwindungen umgeben, so zeigte sich die Tragkraft unabhängig von dem Abstande, so wie von der Länge der Schenkel. Zu demselben Resultate waren Müller (2) und Nicklès (3) gekommen.

Der zuletzt genannte Physiker hat sich auch mit erneuerten Versuchen beschäftigt, den Electromagnetismus zur Erzeugung von Adhärenz zu benutzen (4).

Electro-magnetische Maschine. Grüel (5) empfiehlt eine electromagnetische Maschine mit oscillirenden Ankern, die ihre Bewegung mittelst eines Hebels auf eine Treibstange mit Krummzapfen übertragen,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 202. — (2) Neueste Fortschr. d. Phys. I, 531. — (3) Compt. rend. XXXVI, 491; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 399. — (4) Arch. ph. nat. XXIV, 5; Instit. 1853, 298. — (5) Pogg. Ann. LXXXIX, 153.

und so ein Schwungrad in rotirende Bewegung versetzen. Die wesentliche Eigenthümlichkeit dieses Apparates besteht darin, dafs die Anker sich nicht ganz von ihren Magnetpolen trennen und dafs nur diejenige Kraft benutzt wird, womit der Magnet einen schief auf seine Pole aufgesetzten Anker gerade zu richten strebt, so dafs die anfängliche Kantenberührung am Ende in den vollständigen Contact der plangeschliffenen Ankerfläche mit dem Magnetpole übergeht, wobei nun jeder Querschnitt des Ankers gleichzeitig eine Winkelbewegung vollführt, die eine gute Hubshöhe mit viel gröfserer Gleichmäfsigkeit der Kraft zuläfst, als wenn der Anker getrennt und aus der Entfernung angezogen worden wäre. Die Maschine wirkt mit zwei hufeisenförmigen Electromagneten, die alternirend zur Thätigkeit kommen und deren Anker so mit einander verbunden sind, dafs die Bewegung des einen gleichzeitig die des andern herbeiführt. Electromagnetische Maschine.

Der electrische Strom, welcher eine electromagnetische Maschine treiben soll und während des Ruhezustandes derselben gemessen wurde, vermindert, wie bekannt (1), sogleich seine Stärke, so wie die Maschine in Bewegung kommt. Koosen (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs, wenn die Maschine unbelastet geht, d. h. nur die unvermeidlichen Bewegungshindernisse zu überwinden hat, die mit der Tangentenbussole gemessene Stromstärke, bei zunehmender Kraft der Batterie, nur äufserst wenig zunimmt, etwa wie $\sqrt[4]{n}$ oder $\sqrt[5]{n}$, wenn die Triebkraft um das nfache gesteigert wurde, während die Umdrehungsgeschwindigkeit (immer gleichen Leitungswiderstand vorausgesetzt) fast in demselben Verhältnisse wächst, wie die Triebkraft.

Ist hingegen die Maschine constant belastet, und kann man die unvermeidlichen Bewegungshindernisse gegen die zu hebende Last vernachlässigen, so nimmt die Stromstärke

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 233. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 226; vgl. Jahresber. f. 1852, 292.

Electro-magnetische Maschine.

in etwas gröfserem, obschon immer noch in sehr geringem Verhältnisse zu, ungefähr wie $\sqrt[3]{n}$, wenn die Triebkraft um das nfache gesteigert wurde.

Koosen versuchte zur Erläuterung dieses Verhaltens, das man von der während der Umkehrung der Stromesrichtung durch den verschwindenden und im entgegengesetzten Sinne wieder auftretenden Magnetismus der Eisenkerne bewirkten Induction abhängig gemacht hat, eine Theorie aufzustellen. Da diese theoretischen Betrachtungen mit den zur Stütze derselben mitgetheilten Versuchen keineswegs besonders gut übereinstimmen, noch überhaupt bis jetzt genügend entwickelt erscheinen, um die erwähnten Erscheinungen befriedigend daraus ableiten zu können, so mag es vorläufig genügen, auf den Inhalt der Abhandlung hingewiesen zu haben.

Erdmagnetismus.

Das durch Gaufs begründete erdmagnetische Messungssystem mit dem Magnetometer in seiner doppelten Form als *Unifilar-* und *Bifilar-Magnetometer* erstreckte sich bisher, wie bekannt, unmittelbar nur auf die horizontalen Elemente des Erdmagnetismus, *Declination* und *horizontale Intensität.* W. Weber (1) hat nun ein Verfahren bekannt gemacht, welches erlaubt, auch die *Inclination*, und zwar mit derselben Feinheit wie die horizontalen Elemente, mit dem Magnetometer zu bestimmen. Dieses Verfahren stützt sich auf die Fähigkeit der erdmagnetischen Kraft, in einer bewegten Drahtspirale Inductionsströme von hinlänglicher Stärke hervorbringen zu können, damit dieselben, durch das Multiplicatorgewinde des Unifilar-Magnetometers geleitet, eine mefsbare Ablenkung der Magnetnadel bewirken. Dabei kann man nach Belieben bald den verticalen, bald den horizontalen Theil der Erdkraft für die Induction in Anwendung bringen. Man erhält dadurch zwei Messungen von Ab-

Messung der Inclination mit dem Magnetometer.

(1) Pogg. Ann. XC, 209; im Ausz. Instit. 1853, 150; Phil. Mag. [4] VII, 153.

lenkungen, durch deren Vergleichung unmittelbar die *Tangente* des *Inclinationsbogens* gefunden wird. Messung der Inclination mit dem Magnetometer.

Zu diesem Zweck bildet die Inductorspirale mit dem Multiplicator einen einzigen geschlossenen Draht. Beide befinden sich in schicklicher Entfernung von einander (so daſs die Magnetometernadel von der Mitte des Multiplicators aus am Orte des Inductors keinen merklichen Einfluſs im Vergleiche mit dem Erdmagnetismus ausübt) und hängen durch zwei parallele Stücke Kupferdraht zusammen. Der Inductor ist stellbar, entweder so, daſs seine Drehungsaxe vertical steht, oder so, daſs sie horizontal und dem magnetischen Meridiane parallel gerichtet ist. In beiden Stellungen kann der Inductor in jedem beliebigen Augenblicke plötzlich im Halbkreis herum gedreht werden, dort um die verticale Axe, hier um die horizontale. Jede solche rasch ausgeführte Drehung des Inductors um 180° bewirkt die Erregung eines Inductionsstroms und folglich eine Ablenkung der Nadel.

Im einen Falle war Strom und Ablenkung ausschlieſslich nur durch den horizontalen, im andern nur durch den verticalen Theil der erdmagnetischen Kraft hervorgebracht, vorausgesetzt, daſs die beschriebenen Drehungen im ersteren Falle wirklich genau um eine verticale, im letzteren Falle genau um eine horizontale Axe geschehen.

Bezüglich der näheren Einrichtung dieses Apparates, so wie des Details der Messungen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Messungen, welche nach diesem Verfahren wirklich ausgeführt worden sind, gaben für die Inclination zu Göttingen

1852 Aug. 7.; 67° 18′ 38″.

Nach älteren Bestimmungen von Gauſs betrug dieselbe:

1841 Oct. 8.; 67° 42′ 43″
1842 Juni 21.; 67° 39′ 39″.

Die jährliche mittlere Abnahme für den 10jährigen Zeitraum von 1842 bis 1852 beträgt hiernach 2′ 9″. In dem früheren 36jährigen Zeitraume von 1806 bis 1842 war dieselbe

Messung der Inclination mit dem Magnetometer.

3′ 2″,3. Die jährliche Abnahme der Inclination in Göttingen ist also, übereinstimmend mit den an anderen europäischen Orten gemachten Beobachtungen, kleiner geworden.

W. Weber schliefst aus seinen Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Magnetometers zu Inclinationsbestimmungen durch Vermittlung der Induction, dafs diese Messungen an Präcision auch den durch die sorgfältigsten Beobachtungen mit den besten bisherigen Inclinatorien gewonnenen Resultaten nicht nachstehen; dafs dadurch eine grofse Erleichterung und Vereinfachung für die Ausführung der Messungen gewonnen wird; dafs endlich durch Combination einer gröfseren Anzahl solcher zu allen Tages- und Nachtzeiten anstellbaren Beobachtungen die Bestimmung der Inclination von dem Einflusse der täglichen Variationen unabhängig erhalten werden kann, was für die Erforschung der Säcularvariationen wichtig ist und mit den bisher gebrauchten Instrumenten nicht erreichbar war.

Berechnung des Erdmagnetismus.

Nach schriftlicher Mittheilung an Sabine hat Kämtz (1) neue Berechnungen für die rechtwinkeligen Coordinaten der erdmagnetischen Kräfte ausgeführt. Der Oeffentlichkeit scheint seine Arbeit noch nicht übergeben worden zu sein.

Störungen der Declination.

Younghusband (2) hat die Störungen der magnetischen Declination zu St. Helena und am Cap tabellarisch geordnet, in der Erwartung, dafs dadurch die Gesetze dieser Erscheinungen hervortreten würden. Er wurde durch dieses Verfahren zu der Folgerung geleitet, dafs die Zahl und der Umfang der Störungen von der Tagesstunde, von der Periode des Jahres und von dem Jahre der Beobachtung abhängig sind. Die zuletzt genannte Abhängigkeit, wenn sie sich bestätigt, würde einen neuen Beweis liefern, dafs in der Gröfse der magnetischen Veränderungen der Erde eine periodische Variation stattfindet (3). Das Jahr

(1) Phil. Mag. [4] VI, 67; Instit. 1853, 380. — (2) Instit. 1853, 268. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 227; f. 1851, 231.

1843 war an beiden Stationen das der geringsten Störungen, gleich wie zu Hobarton und Toronto. Störungen der Declination.

Im Laufe des ganzen Jahres, so wie in den Mitteln der einzelnen Monate, finden sich an beiden Stationen die westlichen Störungen häufiger, als die östlichen. Dasselbe hatte man zu Hobarton gefunden. In Toronto hatten umgekehrt die östlichen Störungen das Uebergewicht.

Auf die Monate vertheilt zeigte sich, ganz so wie zu Hobarton, die gröfste Summe der Störungen im Januar, die kleinste im Juni, während in Toronto Januar und Juni Monate der Minima sind und die Maxima in den April und September fallen. Eine, obschon nicht überall gleich deutlich ausgesprochene Hinneigung zu den Maxima's zeigte sich an allen Stationen zur Zeit der Nachtgleichen.

Die Störungen in den Stunden des Tages übertreffen bei weitem diejenigen während der Nacht; in St. Helena um das siebenfache, auf dem Cap um das 2,6fache. In Toronto und Hobarton sind umgekehrt die nächtlichen Störungen etwas häufiger, als die des Tages.

Entgegengesetzt den Behauptungen von H. Lion (1), wonach die Verfinsterungen der Sonne, selbst an Orten, wo sie nicht sichtbar sind, einen Einflufs auf die Schwingungen der Magnetnadel haben sollen, beweisen sehr scharfe Messungen, welche vor, während und nach der Zeit einer am 17. Juni 1852 und einer am 6. Juni 1853 eingetretenen Finsternifs auf der Pariser Sternwarte unter Arago's Leitung ausgeführt wurden (2), dafs nicht der geringste Grund zur Annahme eines solchen Einflusses sich darbietet.

Ansichten über die Abhängigkeit der Veränderungen der Declination von denen der Temperatur seit der Eisperiode hat Rowell (3) mitgetheilt.

Melloni (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Magnetismus der Felsarten.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 232; f. 1852, 228. — (2) Compt. rend. XXXVI, 459. 1054 f.; Instit. 1853, 99. — (3) Edinb. Phil. J. LIV, 312. — (4) Compt. rend. XXXVII, 229. 966; Instit. 1853, 377. 439.

Magnetismus der Felsarten. Lava und die meisten Felsmassen, welche vom Magnete angezogen werden, eine bleibende magnetische Polarität besitzen, welche jedoch unter der Einwirkung einfacher Magnetnadeln oder Stäbe häufig verdeckt wird. Um dieselbe nachzuweisen, gebraucht er eine sehr empfindliche astatische Magnetnadel, deren eines Element sehr viel länger ist, als das andere, und in beträchtlichem Abstande darüber steht. Er hat diesem Apparat den Namen *Magnetoscop* beigelegt. Es hat den Vorzug, dafs Felsstücke aus einem Abstande darauf einwirken, bei welchem eine Aenderung ihres magnetischen Zustandes, bewirkt unter dem Einflusse der Magnetnadel, nicht stattfinden kann.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper. Faraday (1) hat mittelst einer eigens construirten, sehr empfindlichen Drehwage und eines mächtigen, von Logeman nach der Vorschrift von Elias angefertigten Stahlmagneten das relativ magnetische oder diamagnetische Verhalten verschiedener Substanzen bei gleichem Volum bestimmt, indem er an dem Arm der Drehwage aufgehängte Glascylinder in verschiedene Medien tauchen liefs, oder Glaskugeln mit verschiedenen Gasen oder Flüssigkeiten füllte. Die so aufgefundenen quantitativen Verhältnisse sollen, wie Faraday bemerkt, nur für Einen Abstand gelten und bei Anwendung anderer Abstände Veränderungen unterworfen sein. Der genannte Forscher findet z. B. bei Versuchen mit Flintglas, einem andern schweren Glase und Wismuth, dafs diese Körper sich gegen Wasser um so diamagnetischer verhalten, je gröfser ihr Abstand vom Magneten ist. Die Erörterungen des Verfassers, wie sich diefs mit gegentheiligen Erfahrungen von Plücker vertrage und wie es überhaupt mit dem Verhältnifs der magnetischen und diamagnetischen Kräfte zum Abstand sich verhalte,

(1) Phil. Mag. [4] V, 218; Pogg. Ann. LXXXVIII, 557; Arch. ph. nat. XXIII, 105.

können wir füglich dahin gestellt sein lassen, da diese Fragen durch die Untersuchungen von Becquerel (1) und Tyndall (2), so wie namentlich von W. Weber (3), dem Gebiete des Hypothetischen gänzlich entrückt sind und die unveränderte Herrschaft der bekannten Gesetze der Centralkräfte auch bei den Erscheinungen des Diamagnetismus nachgewiesen worden ist. Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Tyndall (4) hat allgemeine Betrachtungen über die Abhängigkeit physikalischer Erscheinungen, insbesondere aber magnetischer und diamagnetischer Phänomene von der Aggregation der Molecüle angestellt. Letztere gründen sich namentlich auf die von Tyndall (5) zum Theil in Gemeinschaft mit Knoblauch nachgewiesenen Thatsachen.

W. Thomson (6) hat theoretische Erörterungen mitgetheilt über die Gleichgewichtslage, welche Körper von verlängerter Form im gleichförmigen oder ungleichförmigen magnetischen Felde annehmen. Er behauptet unter Anderm, dafs sowohl ferro- als diamagnetische Körper von der angedeuteten Form, die letzteren aber nur, insofern nicht magnekrystallinische Wirkungen hinzutreten, die axiale Lage annehmen müssen. Uebrigens liegen uns die Erörterungen Thomson's zu unvollständig vor, um darüber näher eingehende Mittheilungen machen zu können.

Matteucci (7) hat gefunden, dafs das Wismuth im geschmolzenen Zustand keine Spur von Diamagnetismus mehr zeigt (8). — Ein Tropfen mit dem Knallgasgebläse geschmolzenen Eisens wurde noch vom Electromagneten angezogen. Matteucci schätzt die Kraft, womit dieses Gemenge von geschmolzenem Eisen und Eisenoxyd ange- Diamagnetische und magnetische Versuche.

(1) Jahresber. f. 1850, 219. — (2) Jahresber. f. 1851, 259. — (3) Jahresber. f. 1852, 284. — (4) Phil. Mag. [4] V, 303. — (5) Jahresber. f. 1850, 224; f. 1851, 261. — (6) Arch. ph. nat. XXIV, 260, aus den Mittheil. bei der 22. British association for the advanc. of science. — (7) Compt. rend. XXXVI, 740; Instit. 1853, 177; Arch. ph. nat. XXIII, 24; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 123. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 256.

Diamagnetische und magnetische Versuche.

zogen wurde, auf Ein Fünfzehnmilliontel derjenigen Kraft, welche auf das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur wirkt. Die gedachten Versuche wurden so ausgeführt, dafs die geschmolzenen Metalle in einer Höhlung der Einwirkung der Pole ausgesetzt wurden, welche am Ende eines als Nadel schwingenden Stückchens kaustischen Kalkes angebracht war. — Auf Matteucci's Versuche über die Aenderung der diamagnetischen Kraft nach gewissen Richtungen durch Compression, so wie über magnekrystallinische Wirkung gehen wir hier nicht näher ein. Der genannte Physiker ist der Ansicht, dafs die von ihm beobachteten Phänomene unmöglich alle aus der von Tyndall (1) entdeckten Ungleichheit der Abstofsungskraft je nach der Richtung gegen die Spaltungsflächen erklärt werden können. Doch giebt er selbst keine jene Erscheinungen umfassende Theorie.

In einer andern Versuchsreihe setzte Matteucci (2) ein Gemenge von Olivenöl und alkoholischer Lösung von Eisenchlorür, Flüssigkeiten von gleichem specifischem Gewicht, welche sich in vielen durcheinander schwebenden Tropfen mit einander mengen, in einem Glastroge der Wirkung der Magnetpole aus. Die Tropfen der eisenhaltigen Flüssigkeit sammelten sich in einer sphärischen Hülle um die Pole; die Oeltropfen flohen in krummen Bahnen nach der äquatorialen Zone und in dieser aus dem magnetischen Felde, die Tropfen der Eisenlösung beschrieben eben solche Bahnen im umgekehrten Sinne. Tropfen von grofsem Durchmesser in der Mitte des magnetischen Feldes verlängerten sich in der polaren oder in der äquatorialen Richtung, je nachdem sie der magnetischen oder der diamagnetischen Flüssigkeit angehörten. — Aehnliche Erscheinungen boten Gasblasen, welche in einer Flüssigkeit schwebten. Blasen von Sauerstoff konnte man die eine oder die andere Rolle spielen sehen, je nachdem sie in einer diamagnetischen oder

(1) Jahresber. f. 1850, 224; f. 1851, 261. — (2) Compt. rend. XXXVI, 917; Instit. 1853, 208; Arch. ph. nat. XXIII, 192.

auch schwächer magnetischen Flüssigkeit, oder in einer stärker magnetischen Flüssigkeit schwebten. Eine Eisenchlorürlösung, in welcher sich Sauerstoff gerade neutral verhielt, enthielt in 1 Cubikcentimeter Lösung 6,3 Milligramme Eisensalz. Wasserstoffblasen erwiesen sich in dieser Lösung noch deutlich diamagnetisch.

Diamagnetische und magnetische Versuche.

Matteucci überzeugte sich, dafs die Lösungen von Eisensalzen keine Coërcitivkraft besitzen. Er fand ferner, dafs sehr kräftige Pole nicht im Stande sind, die Dichte und Zusammensetzung von Eisenlösungen in verschiedenen Theilen der ihrer Wirkung ausgesetzten Masse ungleich zu gestalten.

Matteucci (1) verbreitet sich ferner über die Erscheinungen, welche gleichartige Gemenge metallischer Theilchen von weniger als $\frac{1}{100}$ Millimeter Durchmesser mit isolirenden Substanzen im magnetischen Felde zeigen; er beschreibt ferner einige Versuche, welche er zur Constatirung diamagnetischer Polarität angestellt hat.

Circularpolarisation in comprimirtem Glase.

Die Ansicht Matteucci's (2), dafs die Schwingungsebene eines polarisirten Strahles, welcher ein durch seitlichen Druck comprimirtes Glas durchdringt, unter der Wirkung des Electromagneten eine stärkere Drehung in einem, als in dem andern Sinne erfahre, ist von Edlund (3) einer kritischen Beleuchtung unterworfen worden. Derselbe polarisirte einen Strahl durch einen Nikol, liefs ihn dann durch eine Soleil'sche Doppelplatte, ferner durch ein seitlich comprimirtes Glas gehen, und analysirte ihn zuletzt durch einen zweiten Nikol. War letzterer so gestellt, dafs die beiden Hälften der Soleil'schen Doppelplatte den empfindlichen Farbenton zeigten, und wurde dann der polarisirende Nikol um einen Winkel α zur Linken gedreht, so mufste man im Allgemeinen den analysirenden Nikol um

(1) Compt. rend. XXXVII, 303; Instit. 1853, 295; Arch. ph. nat. XXIV, 68. — (2) Jahresber. f. 1850, 212. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 388.

Circularpolarisation in comprimirtem Glase. einen Winkel β in gleichem Sinne drehen, damit die beiden Hälften der Soleil'schen Platte abermals gleiche Färbung annahmen. Wurde dagegen der polarisirende Nikol aus seiner Anfangsstellung um den Winkel α zur Rechten gedreht, so war die zur Herstellung der gleichen Färbung erforderliche Drehung γ des zweiten Nikols immer von der Drehung β verschieden, so dafs $\alpha - \beta \lessgtr \alpha - \gamma$. Hieraus geht hervor, dafs die erforderliche Drehung des analysirenden Nikols nicht nur von der Gröfse der Drehung der ursprünglichen Schwingungsebene, sondern auch von deren Lage gegen die Richtungen, nach welchen das Glas seine gröfste und kleinste Dichte hat, abhängt. Es kann also auch nach jener Drehung des Analysators die wirkliche Drehung der Schwingungsebene nicht bemessen werden.

Electricität. Neue Quelle der Electricität (durch Bewegung). Nach Mittheilungen Volpicelli's (1) in Rom an Arago, sowie nach anderen Berichten (2), hat Palagi in Bologna die nach der Hand von Volpicelli bestätigte Beobachtung gemacht, dafs ein beliebiger isolirter Körper durch alleinige Veränderung des Platzes negative oder positive electrische Spannung annehmen kann, je nachdem er einem andern, nicht isolirten Körper, z. B. dem Boden genähert, oder von demselben entfernt wird. Am besten sollen die Versuche in einem offenen Raume und in freier Luft gelingen. Diese Nachricht gab Veranlassung zu wissenschaftlichen Erörterungen zwischen verschiedenen Gelehrten, so wie zu Wiederholungen und Abänderungen des Versuchs, ohne dafs dadurch bis jetzt die Ursache der Erscheinung vollständig aufgeklärt werden konnte. De la Rive (3) betrachtet dieselbe als eine Wirkung des verthei-

(1) Compt. rend. XXXVI, 1042; Instit. 1853, 294; Arch. ph. nat. XXIII, 382. — (2) Aus Gazetta Medica Italiana III, Sect. II in Arch. ph. nat. XXIII, 286. — (3) Arch. ph. nat. XXIV, 71.

lenden Einflusses der Luftelectricität, eines Einflusses, der bekanntlich stets stattfindet, wenn ein Leiter in der freien Atmosphäre gehoben oder gesenkt wird; er erinnert zur Unterstützung seiner Ansicht an die Versuche Peltier's (1) über die Ursachen der Luftelectricität und über die Mittel, dieselbe wahrzunehmen. Dem entgegen steht jedoch, wie Soret (2) hervorhob, dafs das von Palagi und Volpicelli beobachtete Vertheilungsphänomen auch bei horizontaler wechselseitiger Annäherung oder Entfernung zweier Körper eintritt. Auch versicherte Volpicelli (3) in einer spätern Notiz, dafs es ihm gelungen sei, sowohl mit der bei horizontaler Annäherung, sowie mit der durch horizontale Entfernung erzeugten Electricität Flaschen zu laden und Entladungen mit Lichtentwickelung zu bewirken. Die Ladung bei Annäherung war übrigens entgegengesetzt derjenigen durch Entfernung. Er will ferner gefunden haben, dafs selbst vollkommen isolirte Körper, einander genähert, eine electrische Spannung annehmen, und zwar beide dieselbe; während sie, von einander entfernt, beide die entgegengesetzte entwickeln.

Neue Quelle der Electricität (durch Bewegung).

Laborde (4) hat die Versuche Palagi's ebenfalls wiederholt und im Allgemeinen bestätigt, betrachtet aber die Resultate derselben als abhängig von der negativen Electricität der Erde. Secchi (5) hält diese Versuche, so weit sie bekannt sind, zum Theil noch nicht als ganz entscheidend, zum Theil von ähnlicher Natur wie diejenigen, welche Peltier studirt hat. Als entscheidend nach seiner Ansicht für die Frage einer Electricitätsentwickelung durch Bewegung in horizontaler Richtung erwähnt Secchi (6), dafs Serpieri in Urbino ein grofses Pendel ganz in der Nähe eines sehr empfindlichen Electrometers schwingen liefs, dafs aber weder bei der Annäherung noch bei der

(1) Ann. ch. phys. [3] IV, 385. — (2) Arch. ph. nat. XXIV, 175. — (3) Arch. ph. nat. XXIV, 377. — (4) Arch. ph. nat. XXIV, 275. — (5) Arch. ph. nat. XXIV, 276. — (6) Instit. 1854, 77.

Entfernung des Pendels von dem Knopfe des Electroscops dieses irgend eine Anzeige von Electricität gab.

Reibungs-electricität.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über eine neue Electricitätsquelle hat Volpicelli (1) bemerkt, dafs Isolatoren, wie Glas, Harz, Schwefel, wenn sie durch Reiben an einer Seite electrisch werden, an der andern Seite den entgegengesetzten electrischen Zustand annehmen. Die Thatsache ist richtig, übrigens längst bekannt (2).

Ch. Brame (3) empfiehlt zum Bestreichen der Reibzeuge der Electrisirmaschine ein Amalgam, bestehend aus einer Legirung von 8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn, zusammengeschmolzen mit 7 bis 8 Quecksilber. Dieses Amalgam wird wie gewöhnlich mit etwas Fett auf dem Reibkissen ausgebreitet; doch soll letzteres zuvor mit etwas Musivgold bestrichen werden.

Seyffer (4) hat eine kleine Hydroelectrisirmaschine beschrieben, bei welcher ein gewöhnlicher Papin'scher Topf als Dampferzeuger dient. Derselbe ist abgeleitet, während die mit dem Dampf ausströmende Electricität wie gewöhnlich mittelst eines Drahtgitters aufgefangen wird. Dafs man auf diese Weise aus dem aus einem beliebigen Dampfkessel unter sehr starker Spannung ausströmenden Dampfe positive Electricität in sehr reichlicher Menge aufsammeln könne, hat schon vor einigen Jahren Schwerd auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden gezeigt.

Bourbouze (5) ist der Meinung, dafs freie Electricität auf der innern Oberfläche einer hohlen Kugel eben so gut als auf der äufsern ausgebreitet sein könne. Die Gründe für diese Ansicht hat er der Pariser Academie der Wissenschaften zur Prüfung übergeben.

Electrische Anziehung und Abstofsung.

J. Srtsczek in Pesth (6) hat die folgende Erschei-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 351; Instit. 1854, 85. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. XLI, 132. — (3) Instit. 1853, 244. — (4) Pogg. Ann. XC, 576. — (5) Compt. rend. XXXVI, 616; Arch. ph. nat. XXIII, 68; Instit. 1853, 114. — (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 493.

nung beobachtet. Der Knopf einer geladenen Leidner Flasche werde mehreren auf reinem Papier liegenden Goldblattstückchen von etwa 6 bis 12 Linien Länge auf 1 bis 1½ Linien Breite genähert. Es beginnt sogleich, wie bekannt, ein Hüpfen der Blättchen, aber bald wird das eine oder das andere sich gegen den Knopf der Flasche bewegen, ohne diesen noch berührt zu haben in einer gewissen, manchmal zwei Zoll betragenden Entfernung plötzlich stehen bleiben, frei in der Luft schweben und nicht selten um den Knopf der Flasche sich bewegen, auch gleichzeitig um die eigene Axe rotiren, oder doch ein Bestreben dazu äufsern. — Dieses Phänomen ist, wie Poggendorff bemerkt, bereits im Jahre 1749 von Franklin am Conductor der Maschine beobachtet und auch von ihm erklärt worden. — Riefs (1) giebt dazu die folgenden, aus Franklin's Schriften entlehnten Erläuterungen: Ein Goldblattstreifen, an seinen Enden *verschieden* zugespitzt und mit dem stumpferen Ende dem Conductor genähert, fliegt darauf zu, bleibt aber in einiger Entfernung schweben, weil der an der stumpfen Spitze erzeugte electrische Wind den Streifen zurücktreibt, während der an der schärferen Spitze auftretende Wind und die electrische Anziehung ihn gegen den Conductor treiben. Eine an der Seite des Streifens befindliche Spitze mufs die Axendrehung des Streifens zur Folge haben. Electrische Anziehung und Abstofsung.

W. Thomson (2) hat sich mit mathematischen Untersuchungen über die wechselseitige Anziehung oder Abstofsung electrisirter kugelförmiger Leiter beschäftigt, welche hier keinen Auszug erlauben.

Gaugain (3) hat die Empfindlichkeit eines von ihm benutzten condensirenden Electroscops durch Verbindung eines gröfseren mit einem kleineren Condensator zu ver- Condensator.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 164. — (2) Phil. Mag. [4] V, 287; VI, 114; Arch. ph. nat. XXIV, 178. — (3) Compt. rend. XXXVI, 1084; Instit. 1853, 219.

Condensator. mehren gesucht. Für den letzteren soll nämlich die Condensatorplatte des ersteren als Electricitätsquelle dienen. Er empfiehlt diese Einrichtung, welche er für neu hält. Dieselbe ist nach Pfaff (1) zuerst von John Read und Cuthberson angewendet worden.

Kohlrausch (2) hat einen Condensator mit vertical stehenden Platten beschrieben, welchen er als sehr bequem und, so weit es die Uebereinstimmung in den Messungen betrifft, als vollkommen sicher im Gebrauche empfiehlt. Die Einrichtung desselben läfst sich ohne Zeichnung nicht verständlich machen.

Electrometer. Unter dem Namen *Sinus-Electrometer* hat Kohlrausch (3) ein electrisches Mefsinstrument beschrieben, welches er zu dem Zwecke construirt hat, die allmäligen Aenderungen in der Ladung eines mit ihm verbundenen electrisirten Körpers zu beobachten. Dasselbe hat principiell die meiste Aehnlichkeit mit dem Peltier'schen Electrometer. Bei Letzterem trägt bekanntlich ein fester horizontaler, im magnetischen Meridian stehender Kupferarm in der Mitte eine kleine Stahlpfanne, auf welche eine leichte, mit einem kleinen Magneten versehene Kupfernadel mittelst einer Spitze gesetzt wird. Indem Kupferarm und Kupfernadel gleichzeitig Electricität empfangen, stofsen sie einander ab, und die verschiedenen Winkel, zu denen hierdurch bei verschiedenen Ladungen die Nadel abgelenkt wird, geben durch ihre Sinusse unmittelbar das Verhältnifs der abstofsenden Kräfte. Auf das Gröfsenverhältnifs der Ladungen läfst sich daraus gleichwohl nicht mit Genauigkeit schliefsen, weil die Vertheilungsart der Electricität auf Arm und Nadel für jede Winkelöffnung eine andere wird. Könnte dieser Winkel, in welchem sich beide durchkreuzen, bei allen Ablenkungen, welche die Nadel erfährt, derselbe bleiben, so würden die abstofsenden Kräfte genau den Quadraten der

(1) Gehler's phys. Wört. neue Bearb., II, 280. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 464. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 497.

Ladungen proportional sein, die Sinusse der Ablenkungsbögen müfsten folglich das Verhältnifs der Quadrate der Ladungen ausdrücken. Electrometer.

Um nun diese Bedingung zu erreichen, hat Kohlrausch den Kupferarm, der bei dem Peltier'schen Instrumente feststeht, in der Horizontalebene um seinen Mittelpunct, wo er die Magnetnadel trägt, drehbar gemacht. Indem man denselben der bereits abgestofsenen Nadel nachrückt, und dadurch den zwischen beiden gebildeten Winkel zu verkleinern sucht, weicht die Nadel noch weiter aus; da aber die Kraft, mit welcher der Erdmagnetismus sie zurückzuführen sucht, mit dem Sinus des Ablenkungsbogens wächst, so kann endlich eine Lage eintreten, wobei für einen im Voraus bestimmten Kreuzungswinkel von Arm und Nadel die zurückführende Kraft des Erdmagnetismus sich mit der electrischen Abstofsung ins Gleichgewicht stellt. Ein solcher Zustand mufs immer eintreten, so lange die electrische Abstofsung nicht gröfser ist, als das ganze magnetische Drehungsmoment der Nadel.

Die nähere Beschreibung des nach diesen Principien ausgeführten Instrumentes läfst sich ohne Zeichnung nicht verstehen, daher wir uns begnügen müssen, auf die Abhandlung zu verweisen.

Für die Theorie des Dellmann'schen Electrometers hat Röber (1) den mathematischen Ausdruck gesucht.

Vor mehreren Jahren hat Romershausen (2) die von Zeichnungen begleitete ausführliche Beschreibung eines feststehenden Apparates zur Beobachtung der atmosphärischen Electricität gegeben, der das Eigenthümliche bietet, dafs die in die Luft emporragende Auffangstange am äufsersten, wohl isolirten Ende mit einer grofsen Zahl aus feinstem Platindraht gebildeten Spitzen und aufserdem noch von einem 5 Zoll weiten, mit Spitzen besetzten Metallringe Luftelectricität.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 288. — (2) Pogg. Ann. LXIX, 71.

Luft-electricität.

umgeben ist. Jetzt (1) hat Romershausen einige Abänderungen in der Drahtleitung dieses Apparates beschrieben, die theils zum Zwecke vollkommenerer Isolirung dienen, theils vor allzustarken electrischen Ansammlungen schützen sollen. Die von ihm benutzten Electrometer, welchen das Princip der Drehwage zu Grunde liegt und die ebenfalls sehr ausführlich beschrieben sind, bieten nichts Besonderes.

Dellmann (2) bestätigt eine Behauptung, welche Duprez in einer von der Brüsseler Academie im Jahre 1844 gekrönten Preisschrift »*sur l'électricité de l'air*« zu rechtfertigen gesucht hat, dafs alle feststehende Apparate, wie z. B. der vorhererwähnte von Romershausen, wegen Mangelhaftigkeit der Isolirung niemals die Garantie gewähren, dafs sie den wahren electrischen Zustand der Atmosphäre angeben. Auch macht er denselben den Vorwurf, dafs sie sich zu langsam laden, daher öfter einen electrischen Zustand der Luft andeuten können, welcher quantitativ und qualitativ längst nicht mehr vorhanden ist; endlich, dafs sie den electrischen Zustand der den Sammelapparat umgebenden Luftschicht nicht rein angeben, sondern gemischt mit der Einwirkung auf den zum Mefsinstrumente führenden Leiter.

Das Beobachtungsverfahren mit beweglichen Apparaten besteht bekanntlich darin, dafs entweder das Electrometer selbst oder eine gut isolirte Metallkugel zu einer je nach den Umständen mehr oder weniger bedeutenden Höhe über den Beobachtungsort in der freien Luft gehoben, dort einen Augenblick ableitend mit der Erde in Verbindung gesetzt, dann isolirt wieder heruntergelassen wird. Während die Kugel sich an dem oberen Standorte befindet, wird durch den vertheilenden Einflufs der Luftelectricität das ungleichartige Fluidum (der Kugel) gebunden, das gleichartige abgestofsen und im Augenblicke der ableitenden Berührung in den Boden getrieben. Die am oberen Standorte gebun-

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 571. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 258.

dene Electricität ist am unteren wieder frei geworden und kann mit dem Electrometer geprüft werden. Da während des Herunterbringens Zeit verfliefst, so ist es einleuchtend, dafs auch hierbei ein Electricitätsverlust stattfindet, der, je nach der Feuchtigkeitsbeschaffenheit der Luft, für gleiche Mengen gesammelter Electricität sehr veränderlich sein kann. Dellmann sucht jedoch wahrscheinlich zu machen, dafs diese Verluste bei hinlänglicher Uebung im Experimentiren und richtiger Behandlung des Apparates nicht in Betracht kommen. Die Messungen vollführt er mit dem nach ihm benannten Electrometer, dessen Umwandlung in ein Mefsinstrument man, wie bekannt, hauptsächlich Kohlrausch zu verdanken hat. Um die Messungen an verschiedenen Orten unter einander vergleichbar zu machen, schlägt Dellmann vor, dieselben auf eine allgemein geltende Einheit zu beziehen. Er selbst benutzt als Einheit die Spannung eines constanten Zink-Kupfer-Elementes. Luftelectricität.

Hankel (1) hat das von ihm abgeänderte und zu einem wirklichen Mefswerkzeuge erhobene Säulenelectroscop (2) zur Messung der atmosphärischen Electricität eingerichtet. Die zu diesem Zwecke getroffenen Veränderungen beziehen sich wesentlich nur auf die Dimensionen des Apparats, der einen kleineren Umfang erhalten, leichter tragbar werden und mehr gegen zufällige äufsere Einwirkungen geschützt werden sollte. Die Messung der Luftelectricität geschieht auf die Weise, dafs man einen oben verschlossenen, unten offenen Blechcylinder über den Conductor, der das Goldblatt trägt, setzt, denselben, während er bedeckt ist, ableitet, und dann den Cylinder wieder abhebt. Hierdurch entsteht, in Folge des vertheilenden Einflusses der in der Atmosphäre enthaltenen Electricität auf den Conductor, ein Ausschlag auf das Goldblättchen, der sich durch das Ocularmikrometer des Mikroscops genau messen läfst. Beim Bedecken des Conductors mit dem

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 576. — (2) Jahresber. f. 1851, 267.

Luft-electricität.

Blechcylinder kehrt das Goldblättchen wieder an seine Stelle zurück. Bei der Empfindlichkeit des Instrumentes bedarf es keines langen Conductors; eine Länge von 2 bis 3 Zoll genügt, ja selbst weniger, je nach dem Abstande der Polplatten und der Kraft der angewandten Säule. Jede einzelne Messung erfordert nur eine kurze Zeit, und es lassen sich daher selbst sehr schnell eintretende Aenderungen in der Stärke und Art der Electricität ohne alle Schwierigkeit verfolgen.

Durch mehrere Reihen von Beobachtungen, welche Hankel mit diesem Instrumente ausführte, hat er sich von der Brauchbarkeit desselben, selbst auf Reisen, überzeugt. Auch theilt er eine Methode mit, um Messungen, die mit Säulen von ungleicher Stärke angestellt worden sind, auf einander zu reduciren, weil man nicht darauf rechnen könne, dafs die von ihm ausschliefslich benutzten nassen Säulen ihre Stärke längere Zeit unverändert beibehalten. Diese Methode, welche darin besteht, die augenblickliche electrische Spannung an den Polen mit dem Instrumente selbst zu prüfen, indem man abwechselnd den einen und andern mit dem Conductor des Goldblättchens in Verbindung setzt, liefse sich, wie es scheint, eben so wohl auch bei der trocknen Säule anwenden, vorausgesetzt nur, dafs deren Mitte als Nullpunkt der Spannung in dauernder Ableitung erhalten wird. Ist diefs aber der Fall, so forscht man vergeblich nach dem Grunde, warum die so veränderliche nasse Säule der ungleich haltbareren trocknen vorgezogen worden ist.

Nach dem mittleren Resultate 18jähriger Beobachtungen zu Brüssel, welche Quetelet (1) mitgetheilt hat, ist der Normalzustand der Luftelectricität positiv, aber in sehr wechselndem Grade der Stärke. Das Maximum im Januar verhält sich zum Minimum im Juni wie 13 : 1 (2).

Nach einjährigen Beobachtungen zu Kreuznach, welche

(1) Instit. 1853, 89. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 258.

täglich dreimal, Morgens 6 Uhr, Nachmittags 2 Uhr, Abends 10 Uhr ausgeführt wurden, findet Dellmann (1) das Minimum im Mai, das Maximum im December, beide verhalten sich wie 1 : 2. Nimmt man die Nachmittagsbeobachtungen allein, so fallen Minimum und Maximum zwar in dieselben Monate, wie vorher, verhalten sich aber wie 2 : 7. Luft-electricität.

Kohlrausch (2) hat mit dem von ihm verbesserten Condensator seine Versuche über die electrischen Differenzen der Metalle wiederholt und sich überzeugt, dafs mehrere seiner früheren Angaben (3) in Folge oberflächlicher Oxydation der Platten mit Fehlern behaftet worden waren. Wir hatten auf diesen Umstand schon damals als auf die wahrscheinlichste Ursache hingewiesen, warum zwischen Platin und Zink einerseits, und zwischen Kupfer und Zink andererseits, fast gleiche electrische Differenzen gefunden worden waren, und können auch jetzt noch nicht die Ueberzeugung gewinnen, dafs die von Kohlrausch angewendete Methode, trotz aller Umsicht und Sorgfalt des Experimentators, geeignet sei, das genaue Mafs des electrischen Gegensatzes der Metalle festzustellen. Berührungs-electricität.

Lamont (4) hat für seine Zwecke ein Galvanometer construirt, bei welchem er, wie es scheint, die Vorzüge des Magnetometers mit denen der Tangentenbussole zu verbinden bemüht war. Eine kurze, 6 Linien lange Magnetnadel, welche an einem Coconfaden aufgehängt ist, trägt einen Spiegel, und ihre Ablenkungen werden, ähnlich wie bei dem Magnetometer, mittelst Fernrohr und Scale gemessen. Auf beiden Seiten der Nadel, und zwar in der durch ihren Mittelpunkt gehenden und auf ihrem Meridian senkrechten Linie, befinden sich zwei verschiebbare Ringe, durch welche der Strom fliefst (übrigens nicht, wie Lamont wohl nur aus Versehen bemerkt hat, durch beide in entgegen- Neues Galvanometer.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 277. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 470. — (3) Jahresber. f. 1851, 275. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 230.

Neues Galvanometer.

gesetzter Richtung, weil sonst ihre Wirkungen sich wechselseitig aufheben müfsten). Durch die Verschiebbarkeit der Ringe ist bezweckt, das Messen electrischer Ströme in sehr weitem Spielraume der Stärke zu gestatten. Die Vorzüge dieses Instrumentes werden erst beim Gebrauche hervorleuchten können. Jetzt läfst sich nur so viel übersehen, dafs Messungen von der Schärfe der magnetometrischen nicht beabsichtigt sind, weil das Aufhängesystem hierzu nicht vollkommen genug ist. Für Messungen, welche keine absolute Genauigkeit in Anspruch nehmen und deren auch nicht bedürfen, wie z. B. die Messungen der niemals vollkommen beständigen galvanischen Ströme, bietet die Tangentenbussole von Weber jedenfalls eine viel gröfsere Bequemlichkeit. Uebrigens kann man auch bei diesem Instrumente Ring und Nadel zu einander verschiebbar machen. Wirklich ist dieses Hülfsmittel schon von Weber selbst und nachher auch von anderen Physikern angewendet worden.

Tangentenbussole.

Gaugain (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs wenn ein kreisförmiger, vom electrischen Strome durchflossener Ring, dessen Ebene mit der des Meridians zusammenfällt, auf eine in der Axe des Rings aufgehängte Magnetnadel wirkt, die Tangente des Ablenkungsbogens der Nadel der Stromstärke dann am genauesten proportional ist, wenn der Mittelpunkt der Nadel nicht mit dem Mittelpunkt des Rings zusammenfällt, sondern mit einem anderen Punkte der Axe, dessen Abstand von der Mitte dem vierten Theile des Ringdurchmessers gleichkommt.

Bravais (2) hat dann nachgewiesen, dafs dieses Resultat fast genau mit dem übereinstimmt, welches auf dem Wege der Rechnung gefunden wird, vorausgesetzt, dafs

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 66; Compt. rend. XXXVI, 191; Instit. 1853, 84; Arch. ph. nat. XXII, 159; Pogg. Ann. LXXXVIII, 442. — (2) Compt. rend. XXXVI, 193; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 301; Pogg. Ann. LXXXVIII, 446.

die Länge der Magnetaxe der Nadel nicht mehr als $\frac{1}{5}$ von dem Ringdurchmesser beträgt. Tangentenbussole.

Die Tangentenbussole hat, verglichen mit der Sinusbussole, bekanntlich darin einen Vorzug, dafs die Anzeigen des letzteren Instrumentes sich auf einen verhältnifsmäfsig viel geringeren Umfang der Stromstärken erstrecken und überdiefs sich nicht unmittelbar ablesen lassen, sondern stets die Anstellung eines Versuchs erfordern, was in häufigen Fällen die Messung erschwert. Für electrische Ströme von sehr geringer Stärke, z. B. für die durch Reibung entwickelten, waren die bisher gebräuchlichen Tangentenbussolen nicht empfindlich genug, denn bei diesen Instrumenten ist das astatische Nadelsystem nicht anwendbar, und die kreisförmigen Windungen, welche die Bedingung erfüllen müssen, dafs ihr Durchmesser wenigstens das Fünffache von der Länge der Nadel beträgt, waren zu weit von der letzteren entfernt.

Um den Grundbedingungen des Instrumentes zu genügen und doch zugleich eine möglichst grofse Empfindlichkeit zu gewinnen, hat Buff (1) die Länge der im Mittelpunkte der Windungen schwingenden Nadel auf 5^{mm} beschränkt, wodurch es möglich wurde, dem hohlen Kupfercylinder, um welchen die Windungen gelegt sind, den geringen Durchmesser von nur 25^{mm} zu geben. Um bei der Kleinheit der Nadel ihre Ablenkungen gleichwohl mit Sicherheit ablesen zu können, trägt dieselbe aufserhalb des Gewindes einen Zeiger von viel gröfserer Länge, der um den Mittelpunkt eines Theilkreises von $137^{mm},5$ Durchmesser schwingt. Da man nicht erwarten kann, dafs die Richtung dieses Zeigers mit der Magnetaxe der Nadel genau parallel läuft, so mufs man die Abweichung durch Vorversuche bestimmen und bei der Stellung des Instrumentes darauf Rücksicht nehmen. Indessen läfst sich zeigen, dafs Abweichungen, welche einige Grade nicht übersteigen, unbe-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 1.

Tangentenbussole. achtet bleiben dürfen, vorausgesetzt nur, dafs die Ablenkungen stets auf beiden Seiten gemessen werden und man dann das arithmetische Mittel nimmt. — Das Multiplicatorgewinde besteht aus einer sehr grofsen Anzahl Windungen eines sehr dünnen Kupferdrahts. Die Gestalt des Multiplicators ist so berechnet, dafs die gewählte Drahtmasse das Maximum ihrer Wirkung hervorbringen mufs.

Es ist eine noch ungelöste Aufgabe, ein Galvanometer so einzurichten, dafs Ströme aller Stärken gleich sicher damit gemessen werden können. Häufig wird es daher wünschenswerth und selbst nothwendig, die Anzeigen verschiedener Instrumente auf ein gemeinschaftliches Mafs zurückzuführen. Bei galvanischen Strömen bietet sich nun hierzu als ein sehr bequemes Hülfsmittel, welches zugleich eine sehr grofse Genauigkeit zuläfst, die electrolytische Kraft dieser Ströme. Für die vorher erwähnte Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte wurde gefunden, dafs ein Strom, der die Nadel um 45° ablenkt, zur Ausscheidung von 1 Milligrm. Wasserstoff aus Wasser, oder 108,3 Milligrm. Silber aus neutralem salpeters. Silber, 1505790 Secunden braucht. Wenn man nun dieselbe Untersuchung bei einem anderen Instrumente ausführt, so ergiebt sich das Verhältnifs der Empfindlichkeit beider Werkzeuge aus dem umgekehrten der Zeiten, welche erfordert werden, um jedesmal 1 Milligrm. Wasserstoff oder dessen Aequivalent in Silber auszuscheiden.

Stromregulator. G. Gore (1) empfiehlt als Mittel zur Regulirung der Stärke electrischer Ströme eine von ihm ersonnene Einrichtung, die im Wesentlichen darin besteht, zwei oder drei Körper von sehr ungleicher Leitfähigkeit in fein gepulvertem Zustande und in verschiedenen Parthieen so zu durchmengen, dafs dadurch Gemenge von stufenweise abnehmender Leitfähigkeit entstehen. Jeder Haufen wird mittelst Schellackfirnifs zu einem Teige geknetet, dann die einzelnen Haufen, noch weich, in der Reihenfolge ihrer ab-

(1) Phil. Mag. [4] VI, 309.

nehmenden Leitfähigkeit und in geeigneter Form so auf einander geprefst, dafs nach der Erhärtung ein glatter Stab oder Cylinder gebildet wird, dessen Leitfähigkeit vom einen zu dem andern Ende hin abnimmt. Führt nun der eine Pol einer electrischen Kette zu dem gutleitenden Ende, während das andere Polende auf der Fläche des Stabs bei mäfsig federndem Druck sich hin und her bewegen läfst, so ist nach Gore's Erfahrungen ein Mittel gegeben, die mannichfaltigsten Stromstärken festzuhalten. Strom-regulator.

Du Moncel (1) hat der Pariser Academie eine Einrichtung vorgelegt, welche den Zweck erfüllen soll, eine constante Batterie von 4 Elementen in jedem Augenblick zur Verfügung zu haben, ohne dafs sie sich zur Zeit des Nichtgebrauchs abnützen kann. Einem wesentlichen Bedürfnisse kann durch eine solche Anordnung, selbst wenn sie sich als brauchbar bewähren sollte, nicht abgeholfen werden, indem eine Kette von 4 Elementen sich in weniger als 4 Minuten leicht zusammenstellen läfst. Galvanische Kette.

Guignet (2) hat geglaubt, den Gebrauch der Salpetersäure in der Bunsen'schen Kette durch ein Gemenge von gröblichem Braunsteinpulver mit Schwefelsäure ersetzen zu können. Leroux (3) hat dagegen gefunden, dafs diese Zusammensetzung bei gewöhnlicher Temperatur ganz unbrauchbar ist und nur dann ein einigermafsen brauchbares Resultat liefern kann, wenn die Temperatur des Gemenges auf 60 bis 75° C. erwärmt wird. Noch empfehlenswerther findet er übrigens die längst bekannte Vorschrift (4), anstatt der reinen Salpetersäure ein Gemenge derselben mit Schwefelsäure anzuwenden. — In einer späteren Notiz (5) empfiehlt Leroux ein Gemenge von Braunstein mit Salz-

(1) Compt. rend. XXXVII, 713; Instit. 1853, 373; Arch. ph. nat. XXIV, 372. — (2) Compt. rend. XXXVII, 174; Arch. ph. nat. XXIV, 74. — (3) Compt. rend. XXXVII, 355; Instit. 1853, 293; Arch. ph. nat. XXIV, 74; Phil. Mag. [4] VI, 388. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 277. — (5) Compt. rend. XXXVII, 588; Instit. 1853, 350.

säure. Die Stromstärke nimmt aber bald ab, weil sich das Braunsteinpulver zu Boden setzt.

Galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten.

Raoult (1) hat Versuche über die galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten, welche Bestandtheile einer electrischen Kette bilden, angestellt. Die früheren Beobachtungen, insbesondere die Untersuchungen Wiedemann's über die Gesetze dieser eigenthümlichen Bewegung (2), welche dem Verfasser unbekannt geblieben zu sein scheinen, sind dadurch weder bereichert, noch vervollständigt worden.

Polarisation.

Nach einer älteren Untersuchung von Lenz und Saweljew (3) soll das Platin durch Chlor keine Polarisation erfahren. Nun hatte aber Beetz bei seinen Untersuchungen über die Gaskette (4) gefunden, dafs gasförmiges Chlor bei der Berührung mit Platin eine ziemlich starke electromotorische Kraft ausübt, woraus auch auf eine entsprechende Stärke der Polarisation geschlossen werden durfte. Beetz sah sich hierdurch veranlafst, eigene Versuche über die Polarisation des Platins durch Chlor anzustellen (5). Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Platinstreifen, die in reine Salzsäure tauchten, wurden durch eine Grove'sche Kette von genügender und bekannter Kraft bis zum Maximum polarisirt; die hierdurch eintretende Verminderung der anfänglichen Kraft gab die Summe der Polarisationen des Platins durch Chlor und durch Wasserstoff. Dieselbe constante Kette von bekannter Kraft wurde mit einer galvanischen Combination : Zink, verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, Platin, deren electromotorische Kraft ebenfalls im Voraus, und zwar nach der Compensationsmethode (6), ermittelt worden war, so verbunden, dafs sich an dem in Salzsäure eintauchenden Platin Wasserstoff absetzen mufste; die eingetretene Kraftverminderung

(1) Compt. rend. XXXVI, 826; Arch. ph. nat. XXIII, 179. — (2) Jahresber. f. 1852, 266; auch Arch. ph. nat. XXIII, 184. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 497. — (4) Jahresber. f. 1849, 202. — (5) Pogg. Ann. XC, 42. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 303.

zeigte in diesem Falle unmittelbar die Gröfse der Polarisation des Platins durch Wasserstoff, aus Salzsäure entwickelt; die so gefundene Zahl von obiger Summe abgezogen, bestimmte die electrische Polarisation des Platins durch Chlor. Endlich wurde die Combination Platin, Salzsäure, Kupfervitriol, Kupfer, deren Kraft wie vorher durch Compensation gemessen war, mit der Grove'schen Kette verbunden, in der Art jedoch, dafs sich jetzt Chlor an dem Platin absetzen mufste; nachdem die Polarisation wieder ihr Maximum erreicht hatte, gab der gefundene Werth derselben unmittelbar die Gröfse der Erregung des Platins durch Chlor. In andern Versuchsreihen wurde die Salzsäure durch andere Chlorverbindungen, wie Chlorkalium, Chlornatrium ersetzt. Die nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Zahlen zeigten eine befriedigende Uebereinstimmung. Auf demselben Wege ist dann die Polarisation des Platins durch Brom und Jod bestimmt worden. Damit man von den Zahlen in der folgenden Tafel eine ganz richtige Vorstellung erhalten kann, mufs noch bemerkt werden, dafs die Kraft der Grove'schen Kette durch die Zahl 37,26 ausgedrückt ist. Die mit „Electromotorische Kraft" überschriebene Spalte enthält die aus Beobachtungen mit Gasketten abgeleitete Kraft derselben Körper und auf dasselbe Mafs reducirt. Polarisation.

	Polarisation	Electromotorische Kraft
Jod . . .	8,59	8,36
Brom . .	6,89	6,96
Chlor . .	10,58	10,10
Wasserstoff .	19,08	17,89
Chlor-Wasserstoff	28,83	27,99.

Nicklès (1) hat Drähte von reinem Nickel und reinem Kobalt dadurch dauerhaft passiv gemacht, dafs er sie in der Spiritusflamme bis zur oberflächlichen Oxydation er- Passivität.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 284; Instit. 1853, 278; J. pharm. [3] XXV, 206; Arch. ph. nat. XXIV, 79; Phil. Mag. [4] VI, 454; Pogg. Ann. XC, 351; J. pr. Chem. LXI, 185; Sill. Am. J. [2] XVI, 347.

hitzte und dann, noch heiſs, in rauchende Salpetersäure tauchte. Beide Drähte verhielten sich, so behandelt, in Salpetersäure gleich dem passiven Eisen. Nur erschienen sie in geringerem Grade negativ electrisch.

Leitungswiderstand. Grundmaſs desselben.

Der Leitungswiderstand der Metalle ist bekanntlich sehr abhängig von ihrer Reinheit, und bei vollkommen chemischer Reinheit nicht ganz unabhängig von ihrem Aggregatzustande. Da diese Umstände von den Beobachtern, welche sich mit Messungen der Leitungswiderstände beschäftigt haben, gewöhnlich nicht hinreichend beachtet worden sind, so muſste mehr und mehr ein Mangel an Uebereinstimmung unter den gefundenen Resultaten hervortreten. Hierdurch ist das Bedürfniſs eines allgemein vergleichbaren Grundmaſses für Leitungswiderstände fühlbar geworden. Einige Physiker haben sich zu diesem Zwecke willkürliche Maſse gebildet, die einmal vorhanden und mit Sorgfalt aufbewahrt zwar eine brauchbare Grundlage für ein und denselben Beobachter sein, von andern aber nicht verstanden werdén konnten. Es ist darum vorgeschlagen worden, solche Maſse durch die verschiedenen Kabinette wandern zu lassen, um dadurch einen allgemein verständlichen Ausgangspunkt künstlich zu schaffen. Dieser Vorschlag ist nie zu allgemeiner Ausführung gekommen und konnte es nicht, wie dieſs in der Natur der Sache liegt. Ein Grundmaſs wird sich vorzugsweise dann zu allgemeiner Brauchbarkeit empfehlen, wenn Jedermann die Möglichkeit gegeben ist, nicht nur dasselbe zur Verfügung zu erhalten, sondern auch seine Unveränderlichkeit selbst zu controliren.

Unter den Metallen läſst sich keins mit gröſserer Leichtigkeit chemisch rein erhalten, als das Silber. Dasselbe würde sich zu Folge dieser Eigenschaft ganz vorzüglich als Grundlage der Widerstandsmessungen eignen, wenn es nicht mit andern Metallen den Uebelstand gemein hätte, daſs sein Leitungswiderstand, je nach der Dichtigkeit und elastischen Beschaffenheit des daraus gebildeten Drahts, merkliche Aenderungen erfährt. Es war aus diesem Grunde

wünschenswerth, zu wissen, mit welchem Grade der Sicherheit man erwarten kann, dafs der aus reinem Silber verfertigte Draht durch eine bestimmte, leicht ausführbare Behandlungsweise für gleiche Länge und gleiches Gewicht stets auch gleichen Leitungswiderstand annimmt. Langsdorf (1) hat die zur Beantwortung dieser wichtigen Frage nothwendige, höchst mühesame experimentelle Untersuchung ausgeführt. Aus seiner Arbeit ergiebt sich die folgende Regel, um einen Silberdraht von immer gleicher electrischer Beschaffenheit zu gewinnen. Das chemisch reine geschmolzene Silber wird nach dem Ausgiefsen in eine Form zu einem Stift ausgeschmiedet, und da es durch diese Operation hart und schwierig zu behandeln wird, vor dem Ziehen wohl ausgeglüht. Hat der Draht eine solche Dicke erlangt, dafs man ihn, ohne ihm zu schaden, zu einem Ring zusammenwickeln kann, so glüht man ihn zwischen den einzelnen Zügen öfter. Je mehr man sich der Oeffnung nähert, durch welche der Draht zuletzt gezogen werden soll, um so öfter glüht man ihn; vor den zwei letzten Durchzügen 3- bis 4mal hinter einander. Dann wird er zweimal gezogen und zuletzt recht gleichmäfsig 3- bis 4mal geglüht und durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt, wobei namentlich auf möglichst gleichzeitiges Eintauchen der ganzen Masse Sorgfalt zu verwenden ist. Ein auf diese Weise behandelter Draht hat das spec. Gewicht 10,429 und zeigt ein vollkommen constantes Leitungsvermögen, welches zugleich mit dem Maximum der eigenthümlichen Leitungsfähigkeit des Silbers zusammenfällt. Silberdraht, den man nicht auf die beschriebene Weise behandelt, wird leicht spröde, krystallinisch im Bruche, und sein Leitungswiderstand kann unter besonders ungünstigen Umständen im Verhältnifs von 100 bis zu 145 zunehmen.

Leitungswiderstand. Grundmafs desselben.

Saweljew (2) hat den Leitungswiderstand einer con-

Leitungswiderstand tropfbarer Flüssigkeiten.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 155. — (2) Petersb. Acad. Bull. XI, 161; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 456.

Leitungswiderstand tropfbarer Flüssigkeiten.

centrirten Lösung von Kupfervitriol für zwei Behälter von besonderer Gestalt, für welche die Gröfse des gesuchten Widerstandes nach bekannten Gesetzen sich theoretisch vorausbestimmen liefs, auch experimentell gemessen. Der eine Fall betrifft ein Gefäfs mit senkrechten, ebenen Seitenwänden, dessen horizontaler Querschnitt ein Trapez bildet, und in welchem die beiden parallelen Seitenwände in ihrer ganzen Ausdehnung mit den Polplatten zusammenfallen. Im andern Falle befindet sich die Flüssigkeit in einem cylindrischen, ringförmigen Gefäfse; die Polplatten sind concentrisch gestellte Cylinder. Wie zu erwarten war, liefs die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nichts zu wünschen.

Leitungsvermögen der Gase.

Edm. Becquerel (1) hat Studien über das Leitungsvermögen erhitzter Gase gemacht. Sein Untersuchungsverfahren besteht darin, ein Platinrohr von 65 Centimeter Länge, 1 Centimeter Weite und hinlänglich dicken Wänden, um dasselbe luftleer machen zu können, quer durch einen Ofen von 19 Centimeter Weite zu legen und mit glühenden Kohlen zu umgeben. Dabei sollen die Enden des Rohrs auf beiden Seiten hinlänglich weit hervorstehen, um sie mit Kork verstopfen zu können, ohne dafs dieser verkohlt wird, ja ohne dafs Schellack zum Schmelzen kommt.

Wenn das zu prüfende Gas Luft war, so wurde ein Platindraht durch das Rohr seiner ganzen Länge nach ausgespannt. Waren es andere Gase, oder sollte im gasverdünnten Raume experimentirt werden, so wurde ein Platinstab, durch Kork gehalten, in die eine Mündung des Rohrs bis zur Mitte desselben geschoben. Das Platinrohr war mit dem einen Pole, der Platindraht oder Stab mit dem andern Pole einer isolirt aufgestellten electrischen Kette verbunden. Dazwischen war aber ein sehr empfindliches Galvanometer und ein Wasserregulator eingeschaltet. Letz-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 355; im Ausz. Compt. rend. XXXVII, 20; Instit. 1853, 225; Arch. ph. nat. XXIV, 157; Phil. Mag. [4] VI, 456.

terer bestand aus einer capillaren Wassersäule, durch welche der Strom gehen mufste und deren Länge durch Verschieben eines Platindrahts verändert werden konnte. Hatte man einen bestimmten Ausschlag der Nadel beobachtet, so wurde die Gasschicht ausgeschlossen und dann die capillare Wassersäule so regulirt, dafs sich dieselbe Ablenkung wie vorher wieder bilden mufste. Die Verlängerung der Wassersäule gab also die Gröfse des gesuchten Widerstandes. Leitungsvermögen der Gase.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich kein Strom. Die Nadel wurde aber abgelenkt, so wie das Platinrohr die Rothglühhitze angenommen hatte. Ein einziges Bunsen-sches Element bewirkte dann einen Ausschlag. Die Ablenkung nahm zu, je stärker das Rohr erhitzt wurde (1).

In dieser Weise verhielten sich alle Gase, welche untersucht wurden : Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Chlor. Doch besitzen sie bei gleicher Erhitzung nicht gleiches Leitvermögen. Becquerel findet für die Rothglühhitze und für den gewöhnlichen Barometerstand, wenn der Leitungswiderstand der Luft = 1 gesetzt wird, für :

Wasserstoff	0,3 bis 0,4
Sauerstoff	0,4 bis 0,7
Chlor nicht über	0,92
Kohlensäure	1,2 bis 2

Stickstoff wenig verschieden von der Luft, vielleicht etwas gröfser.

Diese Angaben beruhen übrigens keineswegs auf wirklichen Temperaturmessungen. Diese fanden weder in absoluter, noch in relativer Weise statt. Nur aus der mehr oder weniger starken Entwickelung des Feuers wurde auf die Temperaturhöhe ein Schlufs gezogen.

Bei möglichst unverändert erhaltener Glühhitze zeigte sich das Leitungsvermögen aller Gase zunehmend bei abnehmender Dichtigkeit. Dabei trat mehr und mehr eine Ausgleichung der Verschiedenheiten im Leitungswiderstande verschiedenartiger Gase ein, so dafs bei 3 bis 4^{mm} Quecksilberdruck alle ungefähr gleich gut leiten. — Bei gewöhn-

(1) Vgl. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 4.

Leitungsvermögen der Gase.

licher Temperatur und jeder höheren unterhalb der Glühhitze ging der Strom von wenigen Elementen nicht durch den Gasraum, wie sehr derselbe auch verdünnt werden mochte.

Endlich glaubt Becquerel eine Abhängigkeit des Leitvermögens der Gase von der Gröfse der Metallflächen, welche in heifsem Gase einander gegenüberstehen, von der Stromstärke und sogar von der Spannung der Kette wahrgenommen zu haben. Bei zunehmender Stromstärke soll der Widerstand abnehmen, woraus auf das Vorhandensein eines Uebergangswiderstandes geschlossen wird. Bei unveränderter Stromstärke, dagegen vergröfserter Stärke der Säule und natürlicherweise verhältnifsmäfsig vergröfsertem Leitungswiderstande, ergab sich stets eine Zunahme des vom erhitzten Gase abhängigen Theils des Widerstandes. Becquerel scheint diefs als eine Eigenthümlichkeit der Gasleitung zu betrachten. Natürlicher wäre es gewesen, wenn diese stets sich wiederholende Thatsache, die doch mit überwiegender Wahrscheinlichkeit auf eine Unvollkommenheit in der Einrichtung seines Apparates, z. B. mangelhafte Isolirung, hindeutete, ihm Veranlassung gegeben hätte, diesen Apparat genauer zu prüfen.

Electrolyse. Wanderung der Bestandtheile.

Nach den Beobachtungen von L. Gmelin (1) und hauptsächlich von Daniell und Miller (2) bewegen sich die Bestandtheile electrisch zersetzbarer Verbindungen, die im Wasser gelöst sind, in sehr ungleichen Verhältnissen nach den entgegengesetzten Polen. Die electronegativen Radicale besitzen im Allgemeinen das stärkste Vermögen zu wandern; unter den electropositiven werden aber nur die Alkalien und alkalischen Erden in beträchtlicherer Menge fortgeführt, und zwar in abnehmenden Graden, nach Mafsgabe ihrer geringeren Auflöslichkeit. Die schweren Metalle und das Ammonium bleiben ganz oder fast ganz unbeweglich. Tauchen z. B. die Kupferpole einer electrischen Kette

(1) Pogg. Ann. XLIV, 27. — (2) Pogg. Ann. LXIV, 18.

in ein U förmig gebogenes Rohr, das mit Kupfervitriol gefüllt ist, so verliert die Flüssigkeit um den negativen Pol nach und nach alles Kupfer, während sich die Lösung um den positiven Pol concentrirt. Diese Klasse von Erscheinungen ist kürzlich wieder von Hittorf (1) untersucht worden. Seine Versuche sind unter Umständen angestellt worden, wobei er sich für berechtigt hielt, den Einflufs der chemischen und galvanischen Endosmose so gut wie ausgeschlossen zu betrachten. Gleichwohl fand er die Angaben der frühern Beobachter bezüglich der Unfähigkeit der schweren Metalle, nach dem negativen Pole zu wandern, jedenfalls für Kupfer- und Silberlösungen nicht bestätigt. Aus sehr zahlreichen und übereinstimmenden Versuchen ergab es sich vielmehr, dafs diese beiden Metalle in ziemlicher Menge, und zwar in proportionalem Verhältnisse zur Stärke der Zersetzung, übergeführt werden; dafs die gewöhnlichen Temperaturänderungen auf dieses Verhältnifs ohne Einflufs sind, dafs dasselbe aber sehr merklich von dem Concentrationsgrade der Lösungen abhängig ist, sonderbarer Weise bei beiden Metallen in entgegengesetztem Sinne. Während nämlich bei zunehmender Concentration der Kupferlösung die Menge des übergeführten Kupfers sich verminderte, fand bei den Silberlösungen gerade das Umgekehrte statt.

Electrolyse. Wanderung der Bestandtheile.

Das Gesetz der festen electrolytischen Wirkung ist bisher von vielen Physikern nur als annähernd richtig betrachtet worden. Insbesondere nahm man an, dafs sehr schwache electrische Ströme durch electrisch zersetzbare Flüssigkeiten gehen können, ohne dieselben zu zersetzen; dafs also die flüssigen Leiter aufser derjenigen Leitfähigkeit, welche mit ihrer Zersetzung zusammenfällt, noch eine andere, derjenigen der Metalle ähnliche besitzen. Wenn ein solches Verhalten überhaupt wahrnehmbar ist, so mufs es bei der durch schwache Ströme bewirkten Electrolyse am

Electrolytisches Gesetz.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 177.

Electrolytisches Gesetz.

Deutlichsten in der Weise hervortreten, dafs bei abnehmender Stromintensität die Quantität der Zersetzung nicht proportional, sondern in etwas gröfserem Verhältnisse sich vermindert. Aus diesem Grunde hat Buff (1) zur Entscheidung der Frage, bis zu welcher Grenze das Faraday'sche Gesetz sich bewährt, eine Reihe electrisch-chemischer Zersetzungen mit sehr schwachen Strömen ausgeführt. Zur Entwickelung des Stroms diente eine eigens zu diesen Versuchen eingerichtete electrische Kette, welche zwar nicht brauchbar ist, wenn es sich darum handelt, sehr starke Ströme zu erhalten, welche dagegen für eine schwache electrische Bewegung während Monaten eine fast vollkommene Beständigkeit besitzt (2). Ein einziges Element dieser Kette genügte bei den Zersetzungen. Um die Stärke der Ströme zu verändern, dienten Kupferdrähte von genau vergleichbaren Dimensionen und so grofser Länge, dafs der Widerstand des Electromotors sammt der Zersetzungszelle nur einen geringen Bruchtheil davon ausmachte. Die angewendeten Electrolyte waren : neutrale Lösungen von salpeters. Silber und von Kupfervitriol, verdünnte Schwefelsäure und Wasser.

Das Gesetz der Proportionalität der Ströme zur Quantität der Zersetzung bewährte sich bei der Silberlösung für Ströme, welche während 100 Stunden nur 129 Milligramm Silber ausschieden, bis zu solchen, die in derselben Zeit 5226 Milligramm lieferten; bei der Kupferlösung für Stromschwankungen vom einfachen bis zum 46,5fachen. In demselben Umfange der Stromstärken zeigte sich die Menge des ausgefällten Kupfers stets chemisch proportional der gleichzeitig durch denselben Strom niedergeschlagenen Silbermenge. Dabei entsprach der schwächste Strom einer Silbermenge von 241,4 Milligramm in 100 Stunden. Der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 1; Arch. ph. nat. XXII, 344; Chem. Soc. Qu. J. VI, 47. — (2) Jahresber. f. 1852, 268.

Verdünnungsgrad der Lösung war ohne Einflufs auf die Menge des ausgeschiedenen Metalls. Electrolytisches Gesetz.

Die Zersetzung der Schwefelsäure und des Wassers ist bei Strömen von so geringer Stärke nicht direct wahrnehmbar. Indem man aber reines Silber als positiven Pol in die Flüssigkeit taucht, läfst sich die Stärke der Zersetzung aus dem Gewicht des oxydirten Silbers oder vielmehr aus dem Gewichtsverluste des Silberpols berechnen. Indem man auf diese Weise verfuhr, ergab sich, dafs Wasser und Schwefelsäure durch Ströme, die gleichzeitig in der Silberlösung während 100 Stunden nicht mehr als 25 Milligramm Silber ausfällten, in genau chemisch proportionalem Verhältnisse mit der Silberlösung zersetzt wurden.

Aus diesen Versuchen wurde die wahrscheinliche Folgerung gezogen, dafs das electrolytische Gesetz nicht nur für die genannten Flüssigkeiten, sondern allgemein eine strenge Geltung habe, und dafs überall, wo man Abweichungen von diesem Gesetze beobachtet hat, dieselben durch locale, wenn auch vielleicht nicht immer ganz zu beseitigende Einflüsse veranlafst worden sind.

Einwürfe gegen die Richtigkeit dieses Schlusses, welche Foucault (1) theils durch theoretische Betrachtungen, theils experimentell zu begründen suchte, sind von de la Rive (2), sowie von Buff (3) widerlegt worden.

Das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff im Voltameter zeigt sich, selbst bei Anwendung starker Ströme, bekanntlich nicht immer in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Gesetze der festen electrischen Zersetzung. Man weifs, dafs dabei Temperatur, Concentration der Schwefelsäure, in welcher die Zersetzung vor sich geht, Gröfse der Polplatten, ja die Stromstärke selbst einen Einflufs äufsern, über welchen man sich bisher keine genügende Rechen- Voltametrische Messungen.

(1) Compt. rend. XXXVII, 580; Instit. 1853, 349; Arch. ph. nat. XXIV, 263. — (2) Arch. ph. nat. XXIV, 268; Instit. 1854, 36. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 117; Instit. 1854, 80.

Voltametrische Messungen. schaft zu geben vermochte. In der Absicht, die Quellen dieser Unregelmäfsigkeiten kennen und wo möglich vermeiden zu lernen, hat Meidinger (1) eine Reihe voltametrischer Messungen ausgeführt. Er bemerkte, wie diefs auch den früheren Beobachtern nicht entgangen ist, dafs Abweichungen von dem electrolytischen Gesetze in gewissen Fällen zwar die beiden voltametrisch gesammelten Gase treffen, dafs sie jedoch in besonders auffallenden Graden fast nur bei dem Sauerstoffgase gefunden werden. Er wurde dadurch veranlafst, seine Aufmerksamkeit auf das während des Zersetzungsprocesses an dem Sauerstoffpole auftretende Ozon zu richten, überzeugte sich jedoch bald, dafs die Ozonbildung, obschon ungleich unter verschiedenen Umständen, doch selbst unter den für die Erzeugung dieses eigenthümlichen Stoffes günstigsten Bedingungen stets so gering bleibt, dafs sie auf das quantitative Verhältnifs des entwickelten Sauerstoffs keinen mefsbaren Einflufs äufsern kann.

Das Ozon, durch seinen characteristischen Geruch so leicht zu erkennen, ist unlöslich in der verdünnten Schwefelsäure. Gleichwohl wurde in der Flüssigkeit, die wiederholt zur Electrolyse gedient hatte, eine sehr ähnliche intensive Reaction auf Jodkalium entdeckt. Da der Geruch nach Ozon völlig verschwunden war, so konnte diese Einwirkung nur der Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd zugeschrieben werden. Wirklich überzeugte sich Meidinger durch sorgfältige Untersuchung, dafs während der Electrolyse des schwefels. Wassers nach und nach ziemlich beträchtliche Mengen Sauerstoff verschluckt und zur Bildung dieser höheren Oxydationsstufe des Wassers verwendet werden. Es zeigte sich nun, dafs diejenigen Umstände, unter welchen die Erzeugung von Wasserstoffhyperoxyd am meisten begünstigt wurde : vermehrte Concentration der Säure, niedere Temperatur, starke Ströme, kleine Polflächen, immer mit

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 57; Ann. ch. phys. [3] XLI, 115.

denen zusammenfielen, unter welchen die gröfsten Sauerstoffverluste eintraten; so dafs es keinem Zweifel unterliegt: die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds ist wesentlich die Ursache vom theilweisen Ausbleiben des Sauerstoffs während der Electrolyse. Die Entstehung dieses Körpers liefs sich auf keinerlei Weise ganz vermeiden. Die Menge, in der er sich bildet, ist jedoch gering und fast unschädlich, wenn das Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur aus Säure von nicht mehr als 1,1 spec. Gew. an grofsen Polplatten entwickelt wird. So lange das Wasser Hyperoxyd aufgelöst enthält, wird dieses an den eingetauchten Platinplatten langsam zersetzt, so dafs man eine oft mehrere Tage hindurch fortdauernde Entwickelung von Sauerstoffbläschen wahrnimmt. Dieser Sauerstoff sammelt sich in den Gasröhren, wenn eine Zersetzungsflüssigkeit, die schon öfter gedient hat, von Neuem zu voltametrischen Versuchen benutzt wird. Da das Wasserstoffhyperoxyd zugleich auf den Wasserstoff im Augenblicke, da derselbe ausgeschieden wird, oxydirend einwirkt, so trifft es sich nicht selten, dafs das am negativen Pole abgesetzte Wasserstoffgas mit etwas Sauerstoff gemengt ist, und dafs gleichwohl das gesammte Gasvolum weniger beträgt, als man der Stromstärke nach erwarten mufste. Es ist aus diesem Grunde nothwendig, vor jedem Mefsversuche die Säure durch Auskochen von der letzten Spur des Wasserstoffhyperoxyds zu befreien. Wenn man zudem die Vorsicht gebraucht, als negativen Pol einen Platindraht (nicht eine Platte) zu nehmen, um die Löslichkeit des Wasserstoffs in der Säure auf ein Minimum zurückzuführen und um Strömungen in der Entwickelungsröhre vorzubeugen, welche einen Verlust des Gases nach sich ziehen können, so bewährt sich das Voltameter als ein bequemes und zuverlässiges Mefsinstrument starker galvanischer Ströme.

Voltametrische Messungen.

Electrothermische Zersetzungen.

Grove (1) hat die Ruhmkorff'sche Inductionselec-

(1) Phil. Mag. [4] V, 203; Arch. ph. nat. XXII, 371.

Electrothermische Zersetzungen.

trisirmaschine angewendet, um electrische Zersetzungen durch die hochgespannte Electricität dieser Maschine hervorzubringen. Hier ist der Funken der Inductionsspirale zu Versuchen ganz ähnlicher Art benutzt, wie diejenigen, welche vor langer Zeit Wollaston (1) mit dem Funken der Electrisirmaschine angestellt hat. Sehr feine Platindrähte wurden in Glasröhren so eingeschmolzen, daſs ihr Ende durch das Glas ging, doch ohne über die Glasfläche hervorzuragen. Die electrische Entladung war hierdurch genöthigt, gleichsam nur durch einen einzigen leitenden Punkt in die Flüssigkeit einzudringen. Chemisch reines Wasser blieb bei dieser Anordnung unzersetzt; so wie aber etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, trat Gasentwickelung an beiden Spitzen ein. An beiden erschienen zugleich beide Gase, so jedoch, daſs Wasserstoff in der aufgefangenen Gasmenge stets im Ueberschusse blieb. Dieser Ueberschuſs verminderte sich, wenn der Flüssigkeit mehr Säure zugesetzt wurde, und in der über die beste Leitfähigkeit hinaus concentrirten Säure zeigte sich ein Ueberschuſs von Sauerstoff. Wurden Platinstreifen anstatt der Spitzen angewendet, so blieb die Gasentwickelung aus. — De la Rive, indem er einen Auszug aus Grove's Untersuchungen mittheilt, bemerkt (2), daſs er ähnliche Anomalieen bei den durch Inductionsströme bewirkten Zersetzungen früher ebenfalls bemerkt habe (3).

Zersetzungsversuche ähnlicher Art haben Quet (4) und A. Masson (5) mit der Ruhmkorff'schen Maschine ausgeführt. Letzterer verweist auf seine vollständigere Abhandlung, die noch nicht erschienen ist. Quet zersetzte nicht nur saure und alkalische Lösungen, sondern auch schlechte Leiter, wie destillirtes Wasser, Naphta, Terpen-

(1) Gilbert's Ann. XI, 104. — (2) Arch. ph. nat. XXII, 374. — (3) Vgl. Arch. de l'Electr. I, 175; Arch. ph. nat. I, 375. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1013; Instit. 1853, 200; Pogg. Ann. XCII, 187. — (5) Compt. rend. XXXVI, 1130; Instit. 1853, 227; Phil. Mag. [4] VI, 451.

tinöl, Schwefeläther, Alkohol u. s. w. Er glaubt jedoch, dafs diese Zersetzungen zum Theil wenigstens von der hohen Temperatur der Platinspitzen abhängig, also von ähnlicher Art waren, wie die bekannten, zuerst von Grove (1) beobachteten und bald nachher auch von Poggendorff studirten Zersetzungserscheinungen. Electrothermische Zersetzungen.

Eben dahin gehören verschiedene von Osann (2) mittelst eines Neef'schen Stromunterbrechers ausgeführte Zersetzungsversuche.

P. A. Favre (3) hat die im Umfang einer electrischen Kette gebildete Wärme dadurch zu messen gesucht, dafs er die ganze Kette in das Innere eines Calorimeters brachte und so die Gesammtmenge der entbundenen Wärme sammelte. Seine Kette bestand aus einem Paare Platin- und Zinkplatten. Den Leitungswiderstand veränderte er durch Einschaltung ungleich langer Platindrähte. Er fand die Wärmeentbindung dem chemischen Effecte, d. h. der Menge des ausgeschiedenen Wasserstoffs proportional. Dieses Resultat ist unter den Bedingungen, unter welchen Favre seine Versuche anstellte, allerdings richtig, aber weder neu, noch allgemein geltend (4). Wärmeentwickelung in Stromleitern.

De la Provostaye und Desains (5) haben die entgegengesetzten Pole zweier electrischen Ketten von genau gleicher Stärke gleichzeitig durch denselben Metalldraht geschlossen. Jede dieser Ketten für sich reichte hin, den Draht zum Erglühen zu bringen; als derselbe aber von beiden Strömen in entgegengesetztem Sinne durchflossen (wie sie sich ausdrücken) wurde, kam er zur Verwunderung dieser Physiker nicht zum Glühen. Durch das Ohm'sche Gesetz sei dieses Verhalten, wie sie meinen, nicht vorhergesehen. — De la Rive (6) bemerkt zu dieser Mitthei-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 314. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 600. — (3) Compt. rend. XXXVI, 342; Instit. 1853, 66; Arch. ph. nat. XXII, 270; vgl. S. 35 f. dieses Berichts. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 307. — (5) Compt. rend. XXXVII, 749; Instit. 1853, 385; Arch. ph. nat. XXIV, 374. — (6) Arch. ph. nat. XXIV, 376.

Wärmeentwickelung in Stromleitern.

lung, dafs de la Provostaye und Desains nicht die ersten seien, welche diese von ihnen hervorgehobene Erscheinung beobachtet haben, dafs dieselbe übrigens daher rühre, weil die beiden entgegengesetzten Ströme von gleicher Stärke sich wechselseitig ausgleichen, ohne nur in den Verbindungsdraht einzudringen. Eben so widerspricht auch Masson (1) der Ansicht, dafs im obigen Falle der gleichzeitige Schliefsungsdraht gleicher und entgegengesetzt gerichteter Ketten kalt geblieben sei, trotz dem, dafs entgegengesetzte Ströme durch denselben circulirten. Der Versuch, ganz übereinstimmend mit allen electrischen Theorieen, scheine vielmehr die gänzliche Abwesenheit eines jeden Stroms in dem Drahte zu beweisen. Dessen ungeachtet hält Masson für möglich, dafs entgegengesetzte Ströme von gleicher Stärke gleichzeitig durch ein und denselben Draht wandern können, ohne sich zu vernichten, aber allerdings auch ohne dynamische Effecte hervorbringen zu können. Einige Erscheinungen, die er mittelst zweier ganz gleicher Ruhmkorff'scher Inductionsmaschinen, deren Ströme bald gleich, bald entgegengesetzt gerichtet wurden, hervorgebracht hat, rechtfertigen nach seiner Meinung diese Annahme. Die physiologischen Wirkungen blieben nämlich nicht aus und selbst Licht- und Wärmewirkungen, obschon in sehr vermindertem Grade, blieben wahrnehmbar. Masson sagt nicht, durch welche Mittel er sich von der absoluten Gleichheit und Gleichzeitigkeit der Inductionswirkungen in beiden Drahtgewinden versichert hat.

Nach einer Notiz von M. G. Verdú (2) ist es diesem gelungen, mittelst der Ruhmkorff'schen Maschine und zweien Bunsen'schen Bechern Pulver zu entzünden, als ein Kupferdraht von 26000 Meter Länge und 1^{mm} Dicke und aufserdem die Erde Theile des leitenden Kreises bil-

(1) Compt. rend. XXXVII, 849; XXXVIII, 15; Instit. 1853, 411; 1854, 2. — (2) Compt. rend. XXXVI, 649; Instit. 1853, 122; Vaillant's Bericht Compt. rend. XXXVIII, 801; Instit. 1854, 158.

deten. Mit Hülfe der magnetelectrischen Maschine gelangen diese Entzündungsversuche nur bis zu 5600 Meter Drahtlänge. Wärmeentwickelung in Stromleitern.

Adie (1) hat eine Abhandlung über die Temperatur der Stromleiter bekannt gemacht.

Um den Flammenbogen mit Kohlenspitzen hervorzubringen, pflegt man die Spitzen erst in Berührung zu bringen und dann dieselben wieder von einander zu entfernen. Despretz (2) hat nun gefunden, dafs in einem fast vollkommen luftleeren Raume der Funke einer kräftigen Batterie schon bei 1 und selbst bei 5 Centimeter Abstand nicht nur zwischen Kohlenspitzen, sondern auch zwischen Metallen übergeht. Die Entfernung vermehrt sich mit der Anzahl der Paare. — Bei der Gassiot'schen Säule, die aus 2530 Zink-Kupferpaaren mit Wasser geladen bestand, sprang der Funken bei 0,02 engl. Zoll Abstand der Pole durch die Luft über. Electrisches Licht.

Die Lichterscheinungen, welche Ruhmkorff und Quet (3) mit dem discontinuirlichen Strome in dem leeren Raume der Luftpumpe hervorbrachten, hat Despretz mit gleichem Erfolge mittelst des continuirlichen Stroms einer kräftigen Säule erzeugt.

Als Masson (4) den Strom der Ruhmkorff'schen Maschine durch eine Toricelli'sche Leere von 3 Decimeter Länge führte, erfüllte sich der ganze leere Raum mit einer blassen, phosphorescirenden Flamme. Wird derselbe Inductionsapparat durch den leeren Raum der Luftpumpe entladen, so erhält der eine Pol ein röthliches, der andere ein violettes Licht. In der Nähe des letzteren wird, wie Despretz (5) gefunden hat, das Thermometer am stärksten erwärmt.

(1) Phil. Mag. [4] V, 193. — (2) Compt. rend. XXXVI, 176; Instit. 1853, 33. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 273. — (4) Compt. rend. XXXVI, 255; Arch. ph. nat. XXII, 266; Instit. 1853, 50. — (5) Compt. rend. XXXVII, 371.

Electrisches Licht.

Quet (1) hat eine Lichtentwickelung um die in verdünnte Schwefelsäure eingetauchten Platindrähte beobachtet, als er versuchte, die Säure durch eine sehr kräftige Säule (40 Bunsen'sche Paare) zu zersetzen und als dabei die Flüssigkeit eine gewisse Temperaturhöhe angenommen hatte. Zugleich hörte die Gasentwickelung fast ganz auf. Dieselbe Erscheinung läfst sich auch mit weniger kräftigen Säulen hervorbringen, wenn man den positiven Poldraht in die zuvor erwärmte Flüssigkeit taucht, dann den negativen der flüssigen Oberfläche bis zur Berührung nähert.

Crahay (2) berichtet in sehr günstiger Weise über einen mit Regulator versehenen electrischen Beleuchtungsapparat, der nach einer von der bisher üblichen abweichenden Construction von Jaspar in Lüttich ausgeführt worden ist und zu weit geringerem Preise, als die älteren Apparate, abgegeben werden kann. Die beigegebene Zeichnung spricht empfehlend für die Zweckmäfsigkeit der wenn auch immerhin noch ziemlich complicirten Einrichtung.

Thermoelectricität.

Die Temperaturerhöhung oder Erniedrigung, welche an der Berührungsstelle von Antimon und Wismuth beim Uebergange eines electrischen Stromes hervorgerufen wird, hat Quintus Icilius (3) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Um die Thatsache festzustellen, dafs bei der Bewegung der Electricität vom Antimon durch die Löthstelle zum Wismuthe Wärme erzeugt, dagegen bei der umgekehrten Richtung des Stromes Wärme gebunden wird, hatte Peltier das nach ihm benannte Kreuz angewendet. Zwei dicke, etwa halbzöllige Stäbe aus Antimon und Wismuth werden kreuzweise übereinander gelöthet, und zuerst zwei ungleiche Arme dieses Kreuzes mit einer galvanischen Säule, dann die beiden andern mit einem Galvanometer leitend verbunden, wo dann die durch den Strom

(1) Compt. rend. XXXVI, 1012; Instit. 1853, 200; Pogg. Ann. XCII, 185. — (2) Instit. 1853, 337. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 377; Ann ch. phys. [3] XXXIX, 249; Arch. ph. nat. XXIV, 270.

hervorgebrachte Temperaturveränderung der Löthstelle einen thermoelectrischen Strom erzeugt, der durch das Galvanometer gemessen wird. Der Nutzen dieser Anordnung beruht hauptsächlich darauf, dafs die thermoelectrische Erregung eine gewisse, vom galvanischen Strome abhängige Gröfse längere Zeit beibehalten kann. Die beiden Stäbe des Kreuzes werden defshalb von beträchtlicher Dicke gewählt, damit die unter dem Einflusse des galvanischen Stromes, aufserhalb der Berührungsstelle, in beiden Metallen bewirkte Erwärmung möglichst gering bleibt. Thermo-electricität.

Die electromotorische Kraft eines einfachen thermoelectrischen Elementes ist jedoch, wie bekannt, sehr gering. Quintus Icilius hielt es daher bei den Mefsmitteln, welche er benutzte, für zweckmäfsiger, anstatt des Kreuzes eine thermoelectrische Säule anzuwenden, indem er dadurch stärkere Kräfte zur Verfügung erhielt. Der durch die ganze Länge der Säule gehende galvanische Strom mufs nämlich an den geraden und ungeraden Löthstellen entgegengesetzte Temperaturveränderungen hervorbringen, wodurch nicht nur die absolute Gröfse der Temperaturdifferenzen vermehrt, sondern auch die erregende Kraft eines einzelnen Paares mit der ganzen Anzahl der Paare multiplicirt wird. Ein anderer Vortheil, der aus diesem veränderten Verfahren hervorging, bestand darin, dafs die Temperaturunterschiede der Löthstellen von der Erwärmung der Metalle an sich ganz unabhängig wurden. Es konnten daher galvanische Ströme beliebiger Stärke ohne Rücksicht auf die vom Leitungswiderstande abhängige Erwärmung benutzt werden. Die Stärke des galvanischen Stromes wurde mittelst einer Tangentenbussole gemessen, die des thermoelectrischen Stromes durch ein Galvanometer, dessen Nadel mit einem Spiegel versehen war, in welchem durch ein Fernrohr eine Scale beobachtet wurde, ganz wie beim Magnetometer. Nachdem der galvanische Strom während einer festgesetzten Zeit in der Thermosäule circulirt hatte, wurde mittelst einer besonderen commutatorischen

Thermo-electricität. Vorrichtung die Hydrokette ausgeschlossen und gleichzeitig die Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt.

Bei diesem Verfahren konnte freilich die bewirkte thermoelectrische Erregung nicht constant erhalten werden; es zeigte sich vielmehr eine sehr rasche Ausgleichung der Temperaturunterschiede zwischen den Löthstellen der Thermosäule. Ungeachtet hierdurch eine Bestimmung des Abhängigkeitsverhältnisses zwischen der Stärke des thermoelectrischen Stromes zu der des erregenden galvanischen Stromes sehr erschwert wurde, so gelang es doch, durch geschickte Benutzung der gewonnenen Zahlenwerthe, in überzeugender Weise darzuthun, dafs beide Ströme in einem nahe proportionalen Verhältnisse stehen, so jedoch, dafs bei zunehmender Stärke des erregenden Stromes die Temperaturunterschiede der Löthstellen um ein Geringes mehr zunehmen. Dabei erstreckten sich die Aenderungen der Stromstärke vom Einfachen bis zum Dreifachen oder etwas darüber.

Die vom electrischen Strome bewirkten Temperaturveränderungen an der Berührungsfläche ungleichartiger Metalle befolgen demnach ein anderes Gesetz, als die gleichzeitige Erwärmung gleichartiger Drahtstücke, welche letztere bekanntlich dem Quadrate der Stromstärke proportional ist.

Wenn derselbe erregende galvanische Strom während ungleicher Zeitabschnitte auf die Thermosäule einwirkte, so nahm zwar der Temperaturunterschied je zweier Löthstellen mit der Zeit der Einwirkung zu, näherte sich aber, wie begreiflich, allmälich einem Maximum. Indem dann von den erhaltenen Zahlenausdrücken die durch Ausstrahlung und Leitung herbeigeführten Wärmeverluste in Abrechnung gebracht wurden, so ergab sich eine der Zeit ziemlich genau proportionale Zunahme der Temperaturunterschiede.

Adie (1) hat im Verlaufe seiner Untersuchungen über

(1) Phil. Mag. [4] VI, 46; Arch. ph. nat. XXIV, 77.

Thermoelectricität.

thermoelectrische Ströme (1) und insbesondere über die Temperatur des Kreuzungspunktes zweier vom Strome durchflossenen Drähte die Beobachtung gemacht, dafs in den beiden Aesten des Kreuzes, durch welche der directe Strom nicht geht, defsungeachtet ein Strom und zwar in der Richtung entstand, wie wenn der Kreuzungspunkt eine Abkühlung erfahren hätte. Gleichwohl hatte sich dieser Punct nicht abgekühlt, sondern erwärmt. Adie hält diesen Strom für einen Inductionsstrom, indem er eine Verzweigung des galvanischen Stromes nicht voraussetzen zu dürfen glaubt. De la Rive ist gleichwohl der Ansicht, dafs hiervon die Erscheinung abhängig sein möge.

Rollmann (2) hat seine Untersuchungen über das thermoelectrische Verhalten der Legirungen (3) auch auf die Legirungen von Antimon-Zink, Wismuth-Zink, so wie auf Zink- und Antimon-Amalgam ausgedehnt. Die Legirung von 1 Zink mit 8 Antimon findet er gleich den meisten Wismuth-Zinnverbindungen positiver, als Antimon. Den stärksten Grad positiver Erregung erhielt er durch die Verbindung von 1 Aequivalent Zinn mit 4 Aeq. Wismuth, oder 1 Gewichtstheil des ersteren mit ungefähr 14½ des letzteren Metalles.

Gaugain (4) hat durch gut ausgeführte Versuche bewiesen, was übrigens kaum noch eines Beweises bedurfte, dafs die electrischen Ströme, welche man durch Reibung ungleichartiger Metallplatten auf einander erhalten kann und die Becquerel zuerst beobachtet und am auffallendsten zwischen solchen Körpern gefunden hatte, die sich zu thermoelectrischen Versuchen am meisten eignen, wirklich nur thermoelectrische Ströme sind; dafs folglich die Reibung an sich keine electromotorische Kraft hervorbringt. Derselbe Physiker hat das Auftreten thermoelectrischer

(1) Jahresber. f. 1852, 276. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 90. — (3) Jahresber. f. 1851, 284. — (4) Compt. rend. XXXVI, 541; Arch. ph. nat. XXII, 381; Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 511.

Thermo-electricität.

Ströme studirt, welches bei der Berührung zweier Metalldrähte, sowohl von gleicher chemischer Beschaffenheit aber ungleicher Temperatur (1), wie von ungleichartiger chemischer Natur (2) stattfindet. Er bemerkte, dafs die Richtung des Thermostromes nicht nur von der Natur des Drahts und der Stellung der Wärmequelle, sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte an der Berührungsstelle abhängig ist. Durch die dünnste Oxydschicht z. B. kann der Strom modificirt und selbst umgedreht werden. Zur Erklärung der Thermoströme hält Gaugain die Contacttheorie am meisten geeignet.

Auf einige Abhandlungen desselben Verfassers über das electrische Verhalten des erhitzten Glases bei der Berührung mit Metallen (3) werden wir in unserem nächsten Berichte zurückkommen.

Le Roux (4) hat die Beobachtung gemacht, dafs Platindrähte, in der Art in Glas eingeschmolzen, dafs sie auf einige Centimeter Länge ringsum in die innigste Berührung zur Glasmasse gelangen, thermoelectrische Ströme erregen, so wie die eine Löthstelle stärker als die andere erhitzt wird. Dabei geht die electrische Bewegung vom heifseren Platinende durch die Glasmasse zum weniger erhitzten. Bemerklich wurde der Strom übrigens erst bei beginnendem Erweichen des Glases.

A. F. Svanberg (5) hat für die Kraft der thermoelectrischen Kette einen ganz allgemeinen Ausdruck aufgesucht, der indessen in Betracht des gegenwärtigen Zustandes unserer Kenntnisse in diesem Zweige der Electricitätslehre, und so lange es sogar an den Mitteln gebricht, den Grad seines Werthes und seiner Nützlichkeit durch Messungen zu prüfen, doch wohl verfrühet erscheint.

(1) Compt. rend. XXXVI, 612. — (2) Compt. rend. XXXVI, 645; Instit. 1853, 148; Arch. ph. nat. XXIII, 69. — (3) Compt. rend. XXXVII, 82. 584. 653. — (4) Compt. rend. XXXVII, 500; Arch. ph. nat. XXIV, 166. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 621.

Petrina (1) hat den folgenden, auf die wechselseitige Anziehung gleichlaufender Ströme gegründeten Vorlesungsversuch beschrieben. Ein schraubenförmig gebogener Draht wird über einem Quecksilberbehälter so aufgehängt, dafs sein unteres, freies Ende eben die sehr rein gehaltene Quecksilberoberfläche berührt. Leitet man dann den einen Pol einer galvanischen Kette zum Quecksilberbehälter, den andern Pol zum oberen befestigten Ende der Drahtschraube, so beginnt diese zu vibriren. Bei jeder Zusammenziehung der Spirale wird nämlich das untere (amalgamirte) Drahtende vom Spiegel des flüssigen Metalls abgerissen, folglich der Strom unterbrochen, wobei jedesmal ein Funke entsteht. Nach der Dicke des gewählten Drahts und dem Abstande der Windungen von einander mufs sich die Stromstärke richten. Petrina hat an diesen Versuch verschiedene theoretische Betrachtungen über Leitungswiderstand, über die Erklärung der Induction und der durch electrische Ströme bewirkten Erschütterungen im menschlichen Körper angeknüpft, bezüglich welcher wir auf seine Abhandlung verweisen müssen.

Wechselwirkung der Ströme.

Felici hat seine Methode, die Inductionsströme zu studiren (2), auf die Induction bewirkt durch Entladung der Flaschenbatterie ausgedehnt. Aus dem sehr kurzen, von ihm mitgetheilten Auszuge (3) seiner Arbeit erfährt man, dafs er zur Beobachtung der gebildeten Inductionsströme das nicht sehr empfehlenswerthe Hülfsmittel anwendete, Nähnadeln dem magnetisirenden Einflusse derselben auszusetzen.

Induction durch Entladung der Flaschenbatterie.

Wenn der Entladungsstrom einer Flaschenbatterie genöthigt wird, sich durch einen langen Draht zu ergiefsen, neben welchem isolirt ein zweiter, parallel gerichteter Draht, der mit einer zweiten Batterie (Nebenbatterie) in Verbindung steht, ausgespannt ist, so empfängt die Nebenbatterie eine Ladung durch Induction, deren Dauer, wie begreiflich,

(1) Wien. Acad. Ber. X, 129. — (2) Jahresber. f. 1852, 287. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 222.

Induction durch Entladung der Flaschenbatterie.

auf die Entladungszeit des Hauptstroms beschränkt, also sehr kurz ist. Diese inducirte Ladung der Nebenbatterie hat Knochenhauer (1) zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht. Gelegentlich dieser Untersuchungen machte er die bemerkenswerthe Beobachtung (2), dafs die Nebenbatterie bei jeder dieser rasch eintretenden Ladungen und Entladungen einen deutlichen Ton vernehmen liefs, dessen Intensität abnahm, je weiter man die beiden parallelen Drähte von einander entfernte. Knochenhauer schliefst hieraus, dafs durch die electrische Ladung das Glas der Batterieflaschen in Spannung versetzt oder in seinem Molecularzustande verändert wird. Da bei der Nebenbatterie diese Spannung plötzlich entsteht und wieder vergeht, so macht sich die Veränderung durch einen Ton bemerkbar.

Gespannte Electricität durch Induction.

Den Bemühungen der Physiker ist es in den letzten Jahren gelungen, Electro- wie Magneto-Inductionsströme in statische Electricität von hinreichend grofser Spannung zu verwandeln, um Funken durch die Luft zu erhalten. Die ersten derartigen Versuche, welche veröffentlicht worden sind, verdankt man Masson und Breguet (3).

Eine lange Drahtrolle mit sorgfältig isolirten Windungen, welche einen Eisenkern (am Besten Bündel von Eisenstiften) umgeben, wird als Schliefsungsdraht einer kräftigen galvanischen Kette benutzt. Seitendrähte führen von den Enden der Rolle zu den beiden Platten eines Condensators, so jedoch, dafs nur der eine Draht mit der ihm zugewendeten Platte in unmittelbarer Metallverbindung steht, der andere von der seinigen durch eine Luftschicht getrennt ist. Bei hinreichender Dünne der letzteren schlägt dann ein Funke über, so oft die Kette unterbrochen wird. Die dadurch gebildete Ladung geschieht im Sinne des durch

(1) Grunert's Archiv XIX, 58. 97; Wien. Acad. Ber. X, 219. — (2) Pogg. Ann. XC, 189. — (3) Ann. ch. phys. [3] IV, 129; Archives de l'Électr. V, 376.

die Unterbrechung erzeugten secundären Stroms (Extrastroms), und ist also derjenigen entgegengesetzt, welche durch unmittelbare Metallverbindung der beiden Enden der electrischen Kette mit den beiden Condensatorplatten erhalten werden kann. Gespannte Electricität durch Induction.

Wenn die beiden Condensatorplatten in Berührung mit den beiden Enden einer Inductionsspirale stehen, so läſst sich der Eintritt einer Ladung von bestimmter Beschaffenheit mit Sicherheit niemals voraussehen, denn mögen immerhin im Augenblicke des Inductionsprocesses die beiden electrischen Flüssigkeiten, nach entgegengesetzten Seiten getrieben, auf den Condensatorplatten gesammelt werden, so bietet ihnen doch derselbe Draht, in welchem die Zerlegung statt fand, sogleich nach dem Aufhören der Induction auch wieder das Mittel zur Wiedervereinigung. Diese Rückbewegung kann nicht vor sich gehen, sobald die Electricität, um auf die eine Condensatorplatte zu gelangen, genöthigt ist, eine Luftschicht zu durchdringen, und wenn sie hierzu die nöthige Spannung besitzt. Auf diesem Wege gelang es Masson und Breguet hauptsächlich, den Unterbrechungsstrom in statische Electricität umzuwandeln, nicht nur wenn die Induction durch Electricität, sondern auch, als sie durch Magnetismus hervorgebracht worden war.

Bei der Induction durch den langen Schlieſsungsdraht einer galvanischen Kette haben diese Physiker die folgende bemerkenswerthe Beobachtung gemacht. Wurde das eine Ende der Schlieſsungsspirale mit der einen Hand, das entgegengesetzte der Inductionsspirale mit der andern Hand erfaſst, so empfand man bei jeder Unterbrechung der Kette eine Erschütterung, welche nicht statt fand, so oft gleich gerichtete Enden beider Spiralen durch den Körper in leitende Verbindung traten.

Masson und Breguet verglichen den Zustand beider Drähte im Augenblicke des Oeffnens mit dem zweier geladenen Leidner Flaschen; machten aber dabei die unbegründete Voraussetzung, daſs die langen Kupferdrähte ihrer

Gespannte Electricität durch Induction.

Spiralen vermöge ihres grofsen, den des menschlichen Körpers übertreffenden Leitungswiderstandes eine ähnliche Isolirung, wie das Glas bei der Leidner Flasche bewirkten, und dafs dadurch die Ausgleichung entgegengesetzt electrischer Zustände durch den menschlichen Körper begünstigt werde.

Sinsteden (1), der später die Spannungserscheinungen in ungeschlossenen Inductionsspiralen, so wie auch das zuletzt erwähnte Verhalten untersuchte, giebt von diesem die ohne Zweifel richtigere Erklärung, dafs der Widerstand, welcher die Wiedervereinigung der beiden im Inductionsdraht zerlegten Electricitäten verhindere, nicht von der Drahtlänge abhängig, sondern eben die inducirende Kraft selbst sei, indem sie beide Fluida nach entgegengesetzten Richtungen treibe; daher denn auch dieser Widerstand mit der inducirenden Kraft auftritt und mit ihr wieder verschwindet. Indem die Schliefsungsspirale geöffnet werde, bilde sich in ihr, gleichwie in der Inductionsspirale, ein secundärer Strom. Da aber die Drähte nicht geschlossen seien, so sammle und verdichte sich die Electricität an den Drahtenden. Berühre man in diesem Augenblicke ein Ende des Schliefsungs- und ein Ende des Inductionsdrahts, welche beide die entgegengesetzten Electricitäten in starker Spannung angehäuft enthalten, so werden sich diese durch den Körper des sie Berührenden ausgleichen müssen.

Sinsteden hat übrigens die freie statische Electricität an jedem Ende der ungeschlossenen Inductionsspirale auch mit dem Electrometer nachgewiesen, und ferner gezeigt, dafs jedes Ende bei genügender Isolirung des Drahts für sich Funken giebt, wenn ihm ein Leiter genähert wird. Diese Erscheinungen werden an dem einen Ende sehr verstärkt, wenn das andere zur Erde ableitet.

Als ein 3000 Fufs langer Inductionsdraht um eine kurze und dicke Magnetisirungsspirale gewickelt wurde,

(1) Pogg. Ann. LXIX, 353.

Gespannte Electricität durch Induction.

zeigten sich in der Nähe der Enden dieser Inductionsspirale, wenn sie ungeschlossen war, so starke Spannungen, dafs Metallmassen welche sich isolirt in der inneren Höhlung befanden (wie die Drahtbündel des Eisenkerns, oder auch das Kupfer der Magnetisirungsspirale) (1), oder welche isolirt um die äufseren Windungen der Rolle vertheilt waren (2), durch Vertheilung electrisch wurden und bei fortgesetzten Stromunterbrechungen eine Reihe glänzender Funken gaben. Die Electricität, welche sie auf diese Weise lieferten, stimmte stets mit derjenigen der benachbarten Windungen der Inductionsrolle überein; also die inneren Metallmassen zeigten dieselbe Electricität wie die inneren Windungen, die äufseren Metallmassen wie die äufseren Windungen.

Sinsteden gründete auf dieses Verhalten einen eigenthümlichen Apparat (3), um beide Electricitäten im gespannten Zustande auf isolirten Metalloberflächen anzuhäufen. Ein Bündel Eisendrähte in Cylinderform, 5″ lang, 1″,8 im Durchmesser, wurde an beiden Enden mit Holzscheiben versehen, aus welchen der Eisencylinder nur wenig hervorragte. Zwischen beiden Scheiben wurde auf eine gut isolirende Lage von Seide und Schellack ein doppelt mit Seide umsponnener und mit Schellacklösung überzogener Kupferdraht von 1 Linie Dicke in zwei Abtheilungen, jede von 124 Windungen, gewickelt, so dafs beide Abtheilungen hinter einander als ein einziger Draht, oder auch neben einander als Draht von halber Länge bei doppeltem Querschnitt angewendet werden konnten. Die so eingerichtete Magnetisirungsspirale erhielt eine isolirende Hülle von Taffet, getränkt mit Schellackfirnifs, worauf ein der Länge nach aufgeschlitzter Cylinder von Zinnfolie so befestigt wurde, dafs er von den Holzscheiben überall $\frac{1}{4}$ Zoll entfernt blieb. Dem Schlitz gegenüber war auf diesen Cylinder ein platt-

(1) Pogg. Ann. LXIX, 361. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 463. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 470.

Gespannte Electricität durch Induction.

geschlagener dicker Kupferdraht aufgelöthet, welcher durch Glas isolirt die obere Holzscheibe durchdrang und auf dem $1 \frac{1}{2}$ Zoll vorstehenden Ende eine 4 Linien dicke Messingkugel trug. Um eine den Stanniolcylinder von Aufsen umgebende isolirende Schicht wurde eine 3000 Fufs lange, gut isolirte Inductionsspirale von $\frac{1}{4}$ Linie dickem Kupferdraht gewickelt, und diese endlich durch isolirende Umhüllung von einem zweiten aufgeschlitzten Stanniolcylinder getrennt, welcher von gleicher Einrichtung, wie der innere, so wie dieser auf dem durch die Holzscheibe isolirt hervortretenden Ende eine kleine Messingkugel trug. Letztere war mit einem beweglichen Fortsatze versehen, dessen zugespitztes Ende der Kugel des inneren Cylinders beliebig nahe gebracht werden konnte. Anfang und Ende der Inductionsspirale hingen mit Schraubenklemmen zusammen, welche von Glasständern getragen wurden. Der so angeordnete Inductionsapparat stand in Verbindung mit einem selbstwirkenden Stromunterbrecher nach der bekannten, zuerst von Neeff angewendeten Einrichtung, dessen Hammer und Ambos nach Sinsteden's Erfahrungen aus Platin gefertigt sein müssen (1).

Die beiden hervorstehenden Kugeln der Stanniolcylinder repräsentiren, wie Sinsteden sich ausdrückt, vollkommen die Conductoren einer kleinen Electrisirmaschine, indem die eine unausgesetzt, aber immer nur momentan positive, die andere negative Electricität lieferte, deren Spannung an der einen Kugel sich bedeutend verstärkte, wenn die andere, oder auch wenn das entsprechende Ende der Inductionsspirale abgeleitet wurde. Hatte man die Magnetisirungsspirale mit einem einfachen Kupfer-Zinkelemente von 1 Quadratfufs Zinkfläche verbunden, und war der Apparat isolirt aufgestellt, so gab jede der beiden Kugeln für sich Funken auf genäherte Leiter. Diese Funken waren aber viel massenhafter, glänzender und geräuschvoller, wenn sie

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 480.

von einer Kugel zur andern überschlugen. Der Abstand konnte dabei bis zu zwei Linien betragen. Alkohol oder mit Colophonium bestreute Baumwolle wurde entzündet, sechsfach zusammengelegtes Schreibpapier durchbohrt. Berührte man die eine Kugel und näherte der andern einen Fingerknöchel, so bewirkte der überschlagende Funken eine Erschütterung, ähnlich wie von einer stark geladenen Leidner Flasche.

Gespannte Electricität durch Induction.

Alle diese Erscheinungen zeigten sich am stärksten entwickelt, wenn die beiden Drähte der Magnetisirungsspirale neben einander, also zu einem möglichst kurzen und dicken Drahte verbunden waren. In wie fern hierbei die Vergröfserung der in Folge des verringerten Leitungswiderstandes durch die Einheit des Querschnittes sich bewegenden Electricitätsmenge, oder die verminderte electrische Spannung an den Enden der Magnetisirungsspirale, im Augenblicke des Oeffnens der Kette, ihren Einflufs geltend machte, läfst sich aus den mitgetheilten, zum Theile einander widersprechenden Beobachtungen nicht deutlich übersehen. — Die Anwendung von mehr als einem galvanischen Paare zum Betriebe der Maschine brachte keinen Nutzen.

Man versteht ohne Schwierigkeit, dafs die elecrische Ladung der Stanniolcylinder immer nur eine augenblickliche sein konnte, indem die Ursache, durch welche sie bewirkt wurde, ebenfalls nur stofsweise zur Thätigkeit kam. Auch ist es begreiflich, dafs die von ein und derselben Kugel überschlagenden Funken immer dieselbe Art der Electricität zeigten, weil nur bei der Induction durch Unterbrechung die zur Funkenbildung nothwendige Höhe der Spannung zu Stande kommen konnte. Weniger verständlich scheint die ungeschwächte Fortdauer des Funkenübergangs. Da die Ladung der Stanniolcylinder ein Vertheilungsphänomen ist, so sollte man erwarten, dafs überall, wo das Fluidum der einen Art in Freiheit gesetzt wurde, ein verhältnifsmäfsiger Antheil der andern Art gebunden werden mufste. Dadurch aber

Gespannte Electricität durch Induction.

mufste der Vertheilungseffect nothwendig nach und nach abnehmen, wenn nicht etwa dieser gebundenen Electricität die Möglichkeit geboten war, durch die nichtleitende Schicht zu ihrem Gegensatze in der Inductionsspirale überzutreten.

War diefs wirklich der Fall, so mufs man fragen, warum es nicht vortheilhafter gewesen sein würde, durch unmittelbare Verbindung der Inductionsspirale mit den Stanniolcylindern diesen Uebergang zu erleichtern. Die Stanniolcylinder würden dann gleichsam nur die zu Flächen ausgedehnten Endpunkte der Inductionsspirale bilden, und bei der besondern Lage, welche ihnen gegeben ist, möchte man vermuthen, dafs dadurch der Spannungseffect der Inductionsspirale sehr bedeutend verstärkt werden müfste, wenn nicht anzunehmen wäre, dafs Sinsteden (obschon in seiner Abhandlung davon keine Rede ist) nicht unterlassen haben kann, seinen Apparat auch in dieser Form zu untersuchen.

Die seit etwa zwei Jahren in Frankreich und auch in England häufig gebrauchten Ruhmkorff'schen Inductions-Electrisirmaschinen unterscheiden sich von dem vorher beschriebenen Apparate wesentlich nur durch die fehlenden Stanniolcylinder. Es ist wahrscheinlich, dafs die kräftigen Wirkungen jener Maschinen, die sich aus der sehr grofsen Anzahl Windungen der Inductionsrolle (1) erklären, durch innere und äufsere Metallbelegungen der Rolle in der oben beschriebenen Weise noch bedeutend verstärkt werden könnten. Eine andere Verbesserung, bezweckend, die Gleichförmigkeit und Dauer in den Wirkungen der Inductionsmaschine zu vermehren, hat Fizeau (2) empfohlen. Sie besteht darin, neben der Unterbrechungsstelle einen Condensator von 5 bis 6 Quadratdecimeter Fläche anzubringen, und von jeder Seite des Unterbrechungspunktes einen Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 270. — (2) Compt. rend. XXXVI, 418; Instit. 1853, 83; Arch. ph. nat. XXII, 377; Phil. Mag. [4] V, 537; Pogg. Ann. LXXXIX, 173.

bindungsdraht zu einer Condensatorplatte zu führen. Zu dem Condensator nimmt er überfirnifste Zinnplatten. Es ist nun einleuchtend, dafs im Augenblicke der Unterbrechung die in der Magnetisirungsspirale noch in Bewegung befindlichen Electricitäten sich theilweise in den Condensator ergiefsen müssen, wodurch nicht nur ein rascheres und wohl auch vollständigeres Verlaufen des Hauptstroms herbeigeführt, sondern auch der Unterbrechungsfunke vermindert, folglich das allmälige Abschmelzen und die Veränderung der Platinoberfläche an den Uebergangspunkten verzögert wird.

Gespannte Electricität durch Induction.

Verstärkung des Inductionsfunkens.

Rijke (1) hat die zuerst von Page (2) beobachtete Erscheinung studirt, dafs die Stärke des Unterbrechungsfunkens (Inductionsfunkens) in sehr auffallendem Grade vermehrt werden kann, wenn die Enden der Spirale, durch welche der Strom fliefst, in der Nähe der Pole eines Electromagnets in gerader Linie von einander entfernt werden. Aus seiner Untersuchung dieses Phänomens geht hervor, dafs der erwähnte Einflufs der Magnetpole auf nichts anderem, als auf einer Abkürzung der Inductionszeit beruht. Durch die bekannte abstofsende Kraft, welche die Magnetpole auf die materiellen Theile des Lichtbogens ausüben, welcher im Augenblicke der Unterbrechung zwischen den getrennten Theilen sich entwickelt, wird nämlich schon im Momente der Trennung der Weg der überströmenden Electricität, folglich der Leitungswiderstand, den sie erfährt, vergröfsert und somit die Zeit des Lichtbogens, oder, was damit zusammenhängt, die Verschwindungszeit des Stroms abgekürzt. Die Magnetpole äufsern also in sehr verstärktem Grade einen ähnlichen Effect, wie eine beschleunigte Trennung der Drahtenden, zwischen welchen der Unterbrechungsfunke entstehen soll.

Durch die Benutzung dieses Einflusses gelang es Rijke, den Funken eines Inductionsapparates von Ruhmkorff,

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 166. — (2) Jahresber. f. 1851, 236.

wenn derselbe unter gewöhnlichen Umständen 2 Millimeter Sprungweite hatte, bis zu 7,7 Millimeter Sprungweite dadurch zu verstärken, dafs er die beiden Drahtenden der Inductionsrolle zwischen den Polen eines kräftigen Electromagnets aufstellte.

Entladung des Inductionsfunkens durch unvollkommene Leiter.

Du Moncel (1) hat den Inductionsfunken der Ruhmkorff'schen Maschine durch verschiedene Körpermassen entladen, welche theils, wie Flitter von Goldschaum, Kupferfeile, Kohlenpulver, Wassertropfen, Aggregate von Leiter ohne vollständigen Zusammenhang bildeten, theils gleich der Lichtflamme nur eine geringe Leitfähigkeit besafsen. Dabei sah er Erscheinungen ähnlicher Art, wie man sie bei der Entladung gespannter Electricität unter gleichen Umständen wahrzunehmen pflegt.

Magneto-Inductionsmaschine.

Die Wirksamkeit magnetelectrischer Maschinen wächst bekanntlich nicht in gleichem Verhältnisse mit der Geschwindigkeit der Umdrehung. Weber (2) leitete dieses Zurückbleiben von der unvollkommenen Weichheit, von der Coërcitivkraft des Eisens ab. Lenz (3) bewies, dafs aufser der Coërcitivkraft noch ein anderer Einflufs von veränderlicher Stärke sich geltend macht. Es ist die Rückwirkung des inducirten Stroms auf den Magnetismus des Eisenkerns. Durch diese Rückwirkung kann zwar die absolute Menge des bewegten Magnetismus keine Aenderung erfahren; wohl aber trägt dieselbe bei, den Zeitpunkt des magnetischen Gleichgewichts des Eisenkerns, und zwar bei zunehmender Stärke des Inductionsstroms, mehr und mehr zu verschieben, z. B. denselben bei der Bewegung vom Nordpol zum Südpol des inducirenden Stahlmagnets über die Mitte der Axenlinie hinaus dem Südpole zu nähern, wodurch dann zur vollständigen Entfaltung der entgegengesetzten Polarität des Eisenkerns weniger Zeit bleibt, wenn man nicht, wie Sin-

(1) Compt. rend. XXXVII, 995; Instit. 1853, 437. — (2) Pogg. Ann. LXI, 434. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 328; auch Pogg. Ann. LXXVI, 494.

steden (1) empfohlen hat, die Polfläche des Stahlmagnets vergröfsert. Magneto-Inductionsmaschine.

Aus den Untersuchungen von Lenz ergab sich die Nothwendigkeit, den Commutator der magnetelectrischen Maschine um seine Axe beweglich zu machen, um demselben für jede Umdrehungsgeschwindigkeit diejenige Stellung geben zu können, wobei das Maximum des Stroms nach gleicher Richtung geleitet werden kann. Obschon durch diese Vorkehrung bedeutend gewonnen wird, so läfst sich doch auch auf diese Weise keineswegs eine mit der Geschwindigkeit proportional zunehmende Stromstärke erreichen. Diefs scheint selbstverständlich, indem durch die blofse Verstellung des Commutators der Einflufs der Coërcitivkraft des Eisens nicht aufgehoben werden kann.

Koosen (2) hat die Sache in anderer Weise aufgefafst. Er verwirft nämlich die Annahme einer gewissen Trägheit des Eisens, Magnetismus anzunehmen, und betrachtet die Rückwirkung des Inductionsstroms als vollkommen ausreichend zur Erklärung der allmäligen Annäherung der Stromstärke an ein Maximum, selbst in dem Falle, wenn der Commutator immer die der Geschwindigkeit entsprechende richtigste Stellung erhält. Er hat, in der Meinung, dadurch seinen Gedankengang klarer darstellen zu können, einen mathematischen Ausdruck entwickelt, der alles so zeigt, wie er wünscht, übrigens auch zu der sehr bedenklichen Folgerung führt: dafs es gar nicht unmöglich sei, dafs bei sehr geschwinder Drehung des Inductors ein Eisenkern, während er fast genau einem der Pole des Stahlmagnets gegenübersteht, völlig indifferent ist, und umgekehrt, dafs er, wenn auch genau gleich weit von den beiden entgegengesetzten Magnetpolen entfernt, dennoch gerade dann seiner gröfsten Polarität nahe komme; alles diefs ist nicht durch eine spec. Trägheit oder Coërcitivkraft

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 196. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 386.

Magneto-Inductionsmaschine.

des Eisens bewirkt, sondern einzig und allein den inducirten Strömen, welche um den Eisenkern circuliren, zuzuschreiben.

In einer Abhandlung Koosen's (1) über die electromagnetische Wirkung galvanischer Ströme von sehr kurzer Dauer, welche schon in unserem letzten Berichte angeführt wurde und die mit dem ganzen diesem Verfasser eigenthümlichen Bestreben, unklare Gedanken durch mathematische Behandlung zur Klarheit zu bringen, abgefafst ist, verbreitet sich derselbe über eine Methode, die Zeitdauer augenblicklicher electrischer Ströme zu messen.

Eine mathematische Untersuchung über den Entladungsstrom angehäufter freier Electricität hat W. Thomson (2) veröffentlicht.

Matteucci (3) hat von den folgenden Untersuchungen : Vertheilung der electrischen Ströme in der rotirenden Scheibe Arago's, Rotationsmagnetismus in krystallisirtem Wismuth, Rotationsmagnetismus entwickelt in Körpermassen, gebildet aus sehr kleinen, von einander isolirten Metalltheilen, vorläufig den Inhalt nur auszugsweise mitgetheilt. Wir werden nach dem Erscheinen der vollständigen Abhandlungen darauf zurückkommen.

Commutator.

Commutatoren für electrische Ströme sind beschrieben worden von Du Moncel (4) und von Knorr (5).

Physiologische Electricität.

Baxter (6) hat beobachtet, dafs, wenn die beiden Endpunkte eines Galvanometers in Verbindung gebracht werden, der eine mit der Schleimhaut des Darms, der andere mit dem Chylus, welcher aus den Milchgefäfsen an derselben Stelle abläuft, eine Bewegung der Nadel entsteht, welche den Chylus als positiv electrisch erscheinen läfst. Diese Wirkung soll, nach seiner Ansicht, theilweise wenigstens von Veränderungen abhängig sein, die während der Milch-

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 514. — (2) Phil. Mag. [4] V, 393. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 129. 134. 136. — (4) Compt. rend. XXXVI, 548; Instit. 1853, 109. — (5) Pogg. Ann. XC, 177. — (6) Phil. Mag. [4] V, 132. 135; Instit. 1853, 151.

absorption stattfinden. — Eben so findet er electrische Erregungen zwischen dem Zellgewebe und dem venösen Blute, welche er gleich andern ähnlichen Wirkungen der Arbeit des Organismus zum Behufe der Assimilations- und Ernährungsprocesse zuschreibt. Physiologische Electricität.

Baxter hat sich auch mit Versuchen über Pflanzenelectricität beschäftigt.

Mit Beziehung auf thierisch-electrische Versuche hat Helmholtz (1) einige Gesetze der Vertheilung electrischer Ströme in körperlichen Leitern mathematisch entwickelt und theilweise auch einer experimentellen Prüfung unterworfen.

Petrina (2) hat aufmerksam darauf gemacht, dafs man in einem Telegraphenbureau, welches den Ausgangspunkt verschiedener Leitungen bildet, mit einer einzigen galvanischen Batterie für alle diese Leitungen ausreichen könne. Dieser Satz ergiebt sich als eine so einfache Folgerung aus dem Ohm'schen Gesetze, dafs derselbe keiner weitern Erläuterung bedarf. Eben so einleuchtend ist es jedoch, dafs der *nutzbare* Verbrauch an Schwefelsäure, Zink und Kupfervitriol durch Anwendung einer einzigen Batterie nicht vermindert wird. Die übrigens nicht zu bezweifelnde Ersparnifs kann also nur auf Nebenumständen beruhen, hauptsächlich wohl auf einer Verminderung der schwer zu vermeidenden zufälligen, vom Gebrauche der galvanischen Säule unabhängigen Abnutzungen. Electrische Telegraphie.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 211. 351. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 3.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Verwandtschaft.

Bunsen (1) fand den aus der Berthollet'schen Theorie abgeleiteten Satz nicht bestätigt, dafs bei der Einwirkung von zwei oder mehreren im Ueberschufs vorhandenen Körpern *B*, *B'* .... auf einen Körper *A* die Mengen der ersteren, welche mit dem letzteren Körper in Verbindung treten, den Producten aus den Verwandtschaftsgröfsen derselben zu *A* in ihre relativen Massen proportional seien. Wäre dieser Satz richtig, so müfste einer stetigen Aenderung des Verhältnisses, in welchem man *B* und *B'* dem Körper *A* darbietet, auch eine stetige Veränderung des Verhältnisses zwischen den Quantitäten entsprechen, welche von *B* und von *B'* durch *A* in chemische Verbindung gebracht werden. Dieses Verhältnifs ändert sich aber unter diesen Umständen nach Bunsen's Versuchen — in solchen Fällen, wo die Verbindungserscheinungen vollkommen gleichzeitig vor sich gehen, wie bei Gasgemengen — nicht stetig, sondern der Körper *A* wählt von den Körpern *B*, *B'* stets nur solche Mengen aus, welche in einem einfachen stöchio-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 187; Chem. Soc. Qu. J. VI, 82; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 344; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 513; Arch. ph. nat. XXIII, 87 (wo Marignac bespricht, dafs sich Bunsen's Resultate zur Berthollet'schen Theorie mehr ergänzend als widersprechend verhalten); J. pharm. [3] XXIV, 150.

metrischen Verhältnifs zu einander stehen, so dafs neben 1, 2, 3 .... Atomen der einen Verbindung stets 1, 2, 3 .... Atome der anderen Verbindung entstehen. Das Mengenverhältnifs von *B* und *B'* kann innerhalb gewisser Grenzen sich ändern, ohne dafs das atomistische Verhältnifs der sich bildenden Verbindungen ein anderes wird, aber bei Ueberschreitung dieser Grenzen springt dieses Verhältnifs plötzlich in ein anderes um. — Folgende Versuche (aus gleichartigen geben wir die Mittelzahlen) führten Bunsen zu diesen Sätzen (alle Zahlen bedeuten Volume) : Verwandtschaft.

Aus einem Gasgemenge			verbrannten bei der Detonation		also im Verhältnifs
72,57 CO	18,29 H	9,14 O	12,18 CO	6,10 H	2 : 1
59,93 „	26,71 „	13,36 „	13,06 „	13,66 „	1 : 1
36,70 „	42,17 „	21,13 „	10,79 „	31,47 „	1 : 3
40,12 „	47,15 „	12,73 „	4,97 „	20,49 „	1 : 4

Auf die Resultate der Versuche übte der Umstand, ob die Detonation im Dunkeln oder im Sonnenlicht, und unter welchem Druck sie stattfand (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen), keinen Einflufs aus.

Bunsen stellt weiter den Satz auf : Wirkt ein Körper *A* reducirend auf eine im Ueberschufs vorhandene Verbindung $B + C$, so dafs *C* unter Bildung einer Verbindung von *A* und *B* frei wird, so ist, wenn *C* auf die neugebildete Verbindung reducirend zurückwirken kann, das Endresultat der Zersetzung ein solches, dafs der reducirte Theil von $B + C$ gegen den nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältnifs steht. Auch bei diesen Reductionen kann die Masse des einen Gemengtheils ohne Aenderung des vorhandenen Atomverhältnisses bis zu einer gewissen Grenze vermehrt werden, über welche hinaus dann ebenfalls sprungweise Aenderungen derselben, aber immer nach kleinen rationellen Zahlen entstehen.

Bei dem Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen erfolgt Oxydation der Kohle unter Ausscheidung von Wasserstoff, aber der Procefs schreitet nicht bis zur völligen Kohlensäurebildung fort, sondern bleibt auf dem

Verwandtschaft. Punkte stehen, wo neben 4 Vol. Wasserstoff genau 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxydgas gebildet sind.

Bei der unvollkommenen Verbrennung von Cyan — wenn das Gasgemenge so verdünnt angewendet wird, dafs es eben noch explodirt, damit nicht durch zu hohe Verbrennungstemperatur theilweise Oxydation des Stickstoffs bewirkt werde — entstehen neben frei werdendem Stickstoff Kohlensäure und Kohlenoxydgas gleichfalls in einfachem Atomverhältnifs. Bei einer solchen Detonation einer Mischung von 18,05 Vol. Cyan, 28,87 Sauerstoff und 53,08 Stickstoff waren die Verbrennungsproducte 2 Vol. Kohlenoxyd und 4 Vol. Kohlensäure auf 3 Vol. Stickgas.

Bei der Verbrennung eines Gemenges von Kohlensäure mit Wasserstoff und Sauerstoff zeigt sich, dafs der reducirte Theil der Kohlensäure zu dem nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältnifs steht. Bei der Detonation eines Gemenges von 8,52 Vol. Kohlensäure, 70,33 Wasserstoff und 21,15 Sauerstoff verhielt sich das entstehende Kohlenoxyd zu der nicht reducirten Kohlensäure wie 3 zu 2 dem Volum nach. Nach der Detonation eines Gemenges von 4,41 Vol. Kohlenoxyd, 2,96 Kohlensäure, 68,37 Wasserstoff, 24,26 Sauerstoff verhielten sich die Volume des zu Kohlensäure oxydirten und des rückständigen Kohlenoxyds wie 1 zu 3.

Zu weniger bestimmten Resultaten gelangte Debus (1) bei Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, wo er zunächst den Einflufs der Massen chemisch wirksamer Substanzen auf die Verwandtschaftserscheinungen in der Art zu erforschen suchte, dafs er wässerigen Lösungen von Baryt und Kalk, welche diese beiden Basen in bekanntem Verhältnifs enthielten, etwas kohlensäurehaltiges Wasser zusetzte, und das Verhältnifs der Basen in dem so gebildeten Niederschlag bestimmte. Die Lösungen von Baryt

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 108; im Ausz. Arch. ph. nat. XXII, 278.

und Kalk waren, durch Zusatz von wenig kohlensäurehaltigem Wasser und Abfiltriren vom Niederschlag, mit den kohlensauren Salzen, so viel in ihnen gelöst sein konnte, gesättigt; bei der nachherigen Fällung, dem eigentlichen Versuch, wurde so wenig Kohlensäure zugesetzt und Niederschlag ausgeschieden, dafs das Verhältnifs der Basen in der Flüssigkeit durch diese Ausscheidung nur unerheblich verändert wurde. Es zeigte sich, dafs die Basen in dem Niederschlag nach einem ganz anderen Verhältnifs enthalten waren, als in der zum Versuch angewendeten Flüssigkeit. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer Versuchsreihe von Debus; die Versuchsflüssigkeiten waren durch Auflösen von Barythydrat in Kalkwasser dargestellt. $\alpha = \frac{B}{K}$ giebt das Gewichtsverhältnifs des Baryts B zum Kalk K in der Flüssigkeit, β dasselbe im hervorgebrachten kohlens. Niederschlag: Verwandtschaft.

100 Flüssigkeit enthielten		α	β	$\frac{\alpha}{\beta}$
? Kalk	? Baryt	0,63	0,077	8,1
0,104 „	0,106 „	1,12	0,136	8,2
0,113 „	0,157 „	1,40	0,198	7,0
0,100 „	0,142 „	1,42	0,151	9,4
0,112 „	0,219 „	2,05	0,246	8,3
0,111 „	0,217 „	2,09	0,262	7,7
? „	? „	2,24	0,293	7,6
0,075 „	0,377 „	5,02	0,628	8,1
0,077 „	0,404 „	5,20	1,659	3,1
0,093 „	0,597 „	6,40	1,55	4,1
0,075 „	0,62 „	8,45	2,16	4,0
0,058 „	0,58 „	10,45	2,35	4,4
0,053 „	0,600 „	11,76	2,70	4,3
? „	? „	12,95	3,44	3,7
0,035 „	0,664 „	20,6	5,21	4,0
0,024 „	1,09 „	45,5	22,6	2,0

Debus betrachtet das Verhältnifs von α zu β als das der Affinitäten äquivalenter Mengen Kalk und Baryt zur Kohlensäure ausdrückend, und glaubt, dafs dieses Verhältnifs ein einfaches, 8 : 1, 4 : 1, 3 : 1 oder 2 : 1 sei; bei zunehmender Menge einer der Basen in der Flüssigkeit wachse auch innerhalb gewisser Grenzen ihre Verwandtschaft zur Kohlensäure, doch im Allgemeinen schneller;

Verwandtschaft.

auch sei die Verwandtschaft des Baryts im Barytkalk-Wasser zur Kohlensäure unter sonst gleichen Umständen gröfser, wenn die Flüssigkeit verdünnter angewendet werde (1).

In einer folgenden Abhandlung (2) theilt Debus noch andere Versuche mit, die ihn dabei beharren lassen, das Verhältnifs von α zu β sei meistens ein einfaches. Er fand weiter, dafs bei gleichbleibender Menge der einen Base in der Flüssigkeit und wechselnder Menge der andern der durch Fällung in der oben angegebenen Weise entstehende Niederschlag keineswegs eine correspondirende Zusammensetzung hat. Er theilt weiter Versuche mit, die ihm wahrscheinlich machen, dafs innerhalb gewisser Grenzen für wechselnde Werthe von α das Verhältnifs $\frac{\alpha}{\beta}$ nahezu constant bleibt, während beim Ueberschreiten dieser Grenzen plötzlich erhebliche Aenderungen in diesem Verhältnifs sich zeigen. Ohne ein für unseren Zweck allzu specielles Eingehen in die Einzelnheiten seiner Versuche lassen sich die Grundlagen, auf welche hin er diese Sätze annimmt, nicht genauer erörtern.

In einer dritten Abhandlung (3) untersuchte Debus die Verwandtschaftserscheinungen, welche sich bei dem Fällen einer Chlorbaryum und Chlorcalcium enthaltenden Auflösung durch eine sehr kleine Menge einer sehr verdünnten Lösung von kohlens. Natron zeigen. Auch hier war die Flüssigkeit zuvor mit kohlens. Kalk und kohlens. Baryt, so viel sie davon aufgelöst enthalten konnte, durch Fällen mit etwas kohlens. Natron und Abfiltriren gesättigt. Es zeigte sich auch hier, dafs das Verhältnifs $\alpha = \frac{A}{B}$ des

(1) Nach Debus ist diese Verwandtschaft des Baryts auch gröfser, wenn die Flüssigkeit durch Lösen von wasserfreiem Baryt, an der Stelle von Barythydrat, in Kalkwasser bereitet wurde. Er giebt ferner an, bei ruhigem Stehen einer aus Kalkhydrat und Barythydrat in gewissem Verhältnifs bereiteten Lösung werde die untere Schichte reicher an Baryt, als die obere. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 156. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 238.

Chlorbaryums A zum Chlorcalcium B in der Flüssigkeit von dem Verhältniſs β, in welchem beide Salze durch das kohlens. Natron zersetzt werden, ganz verschieden ist. So ergaben sich, durch Untersuchung des gleich nach seiner Bildung abfiltrirten Niederschlages, als den angegebenen Werthen von α entsprechende Werthe von β : Verwandtschaft.

α	6,03	9,1	13,7	15,0
β	3,05	2,96	4,04	3,83.

Aus einer Flüssigkeit, welche fünfmal mehr Chlorbaryum als Chlorcalcium enthält, wird nach Debus durch Zusatz einer sehr kleinen Menge äuſserst verdünnter Lösung von kohlens. Natron fast nur kohlens. Kalk gefällt; ist aber die Menge des Chlorbaryums in der Flüssigkeit 5,7 mal gröſser als die des Chlorcalciums; so werden auf 1 Theil des letzteren 2,3 des ersteren zersetzt, so daſs hier auch Grenzen zu existiren scheinen, wo die Verwandtschaftsresultate plötzlich auffallend wechseln. — Für die Fälle, wo der gebildete Niederschlag sogleich von der Flüssigkeit getrennt wurde, glaubt Debus annehmen zu können, daſs hierin kohlens. Baryt und kohlens. Kalk nach einfachen atomistischen Verhältnissen enthalten seien und sich Bunsen's Gesetz (vgl. S. 306) auch hier bewähre.

Einen Versuch, die chemischen Vorgänge nach den Grundsätzen der dynamischen Theorie zu erklären, machte Reinsch (1). Brame (2) versuchte seine eigenthümlichen Ansichten über die eigentliche Bedeutung des Gesetzes der multiplen Proportionen klar zu machen.

L. Mulder (3) hat eine sehr vollständige historisch-kritische Uebersicht der von Andern ausgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Aequivalentgewichte einer groſsen Anzahl Metalle gegeben. — Bemerkungen von Rücker (4) über richtigere Berechnung einiger älteren, von Berzelius ausgeführten Bestimmungen über das Atomgewichte.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 273. — (2) Instit. 1853, 236. — (3) Historisch-kritisch overzigt van de Bepalingen der aequivalent-gewigten van 24 metalen. Utrecht 1853. — (4) J. pr. Chem. LVII, 58.

Atomgewichte. Aequivalentgewicht einiger Elemente hat R. Schneider (1) besprochen; ein wesentliches, die neueren Aequivalentbestimmungen berichtigendes Resultat geht aus dieser Discussion nicht hervor.

J. H. Gladstone (2) hat in Beziehung auf die Regelmäfsigkeiten, welche sich zwischen den Atomgewichten der Elemente finden (3), Zusammenstellungen gemacht, wobei er vorzugsweise die Atomgewichte chemisch sich ähnlich verhaltender Elemente vergleicht. Er findet, dafs hier die Atomgewichte oft gleich sind, oder im Verhältnifs einfacher Multipla stehen, oder um gleiche Differenzen verschieden sind. Letzteres vergleicht er mit dem Auftreten gleicher Differenzen bei den Atomgewichten homologer Substanzen.

Sauerstoff. Schönbein (4) hat Untersuchungen über Farbenveränderungen veröffentlicht, im Anschlufs an seine früher (5) besprochenen Mittheilungen über diesen Gegenstand. Er glaubt, dafs bei gröfserem Gehalt an chemisch erregtem Sauerstoff ein Körper dunkler erscheine, und bespricht unter diesem Gesichtspunkt die Thatsache, dafs Eisenoxyd (in welchem er 1 At. Sauerstoff als chemisch erregt betrachtet, dessen Erregtheit bei höherer Temperatur gesteigert sei) bei höherer Temperatur dunkler, als bei niedriger Temperatur erscheint, und die Färbungen, welche Lösungen von Eisenoxydsalzen durch Temperaturwechsel und durch chemische Agentien erleiden. Im Eisenoxydul nimmt er gewöhnlichen, nicht erregten Sauerstoff an, und die Färbung von Eisenoxydullösungen durch Stickoxyd schreibt er dem Umstand zu, dafs der Sauerstoff des Eisenoxyduls durch das Stickoxyd chemisch erregt werde. — Er beschreibt ferner noch Versuche über die Entbläuung des Indigo's durch schweflige Säure, namentlich durch solche

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 314. — (2) Phil. Mag. [4] V, 313. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 52; Jahresber. f. 1851, 291 f.; f. 1852, 294. — (4) Wien. Acad. Ber. XI, 464; J. pr. Chem. LXI, 193. — (5) Jahresber. f. 1852, 301.

wässerige schweflige Säure, die bei anfangender Electrolyse an der negativen Electrode braungelbe Färbung erlitten, oder auf welche phosphorige Säure oder auch Zink- oder Eisenfeile eingewirkt hatten. Die so veränderte schweflige Säure wirkt auch nach der Sättigung mit Basen noch auf den Indigo entbläuend ein, während reine unterschwefligs. Salze dies nicht thun; die Entbläuung des Indigo's beruhe auf einer Verminderung der Erregtheit des Sauerstoffs im Indigo, welche Verminderung durch die veränderte schweflige Säure katalytisch bewirkt werde. Die entbläute Indigotinctur erhält ihre ursprüngliche Färbung wieder durch Erwärmung, durch oxydirende Agentien, durch Schwefelwasserstoff. Die veränderte schweflige Säure entfärbt auch die Lackmustinctur, und oxydirende Agentien stellen dann die Färbung wieder her; Schönbein glaubt, dafs hier die Entfärbung auf Desoxydation des Farbestoffs beruhe. Sauerstoff.

Baumert (1) hat dargethan, dafs der bei der Electrolyse von Wasser entstehende, dem freiwerdenden Sauerstoffgas sich beimischende und der durch Einwirkung electrischer Funken auf trocknen Sauerstoff entstehende Körper, welche beide penetranten Geruch und stark oxydirende Wirkung haben und als Ozon bezeichnet wurden, verschiedene Substanzen sind, und dafs der erstere ein Wasserstoffhyperoxyd ist (2), der zweite aber mit Wasser wahrscheinlich dieses Hyperoxyd bildet. Durch Electrolyse von Wasser erhaltenes ozonhaltiges Sauerstoffgas giebt, völlig getrocknet durch eine innen mit einem dünnen Hauch von wasserfreier Ozon.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 38; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 221; Pharm. Centr. 1853, 412; J. pr. Chem. LIX, 350; Phil. Mag. [4] VI, 51; Chem. Soc. Qu. J. VI, 169; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 477; J. pharm. [3] XXIV, 381; Arch. ph. nat. XXIV, 381. Marignac's Zweifel, ob nicht die beiden von Baumert unterschiedenen Arten Ozon identisch seien, und das vermeintliche neue Wasserstoffhyperoxyd ozonisirter Sauerstoff mit etwas Wasserstoff gemengt gewesen sei, vgl. Arch. ph. nat. XXIV, 383. — (2) Frühere Versuche von Williamson, welche diesen zu demselben Schlusse leiteten, vgl. Ann. Ch. Pharm. LIV, 127, auch daselbst LXI, 13.

Ozon. Phosphorsäure überzogene Glasröhre geleitet, sogleich Wasser ab, welches die Phosphorsäure schmilzt und durchsichtig macht, wenn das Ozon durch Erhitzen einer Stelle der Glasröhre zersetzt wird. Das Wasser giebt bei der Electrolyse ozonhaltiges Sauerstoffgas, welche Substanz ihm auch zur Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit zugesetzt sein mag; am reichlichsten enthält das so dargestellte Sauerstoffgas Ozon, wenn dem Wasser schwefelsäurehaltige Chromsäure zugesetzt war, doch auch dann kommt nur etwa 1 Milligramm Ozon auf 10 Liter Knallgas. Zur Analyse dieses Ozons entwickelte Baumert aus Wasser, welchem Chromsäure und Schwefelsäure zugesetzt war, durch einen electrischen Strom das Wasserstoffgas und das Sauerstoffgas von einander getrennt; er liefs das, durch Ueberleiten über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein getrocknete, ozonhaltige Sauerstoffgas durch einen mit Jodkaliumlösung und dann durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat streichen, und bestimmte den im Ozon mit den Elementen des Wassers verbundenen Sauerstoff aus der Menge des dadurch aus der Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods (1) (diese letztere Bestimmung geschah nach Bunsen's Methode; vgl. den Bericht über analytische Chemie), und die Menge des bei einem Versuch zersetzten Ozons aus der Zunahme des Gesammtgewichts des Apparats mit Jodkalium und des Apparats mit Schwefelsäure (in welchem letzteren das Wasser blieb, welches der Gasstrom aus der Jodkaliumlösung mitnahm). Zwei nahe übereinstimmende Versuche ergaben so für das dem electrolytisch entwickelten Sauerstoff beigemischte Ozon die Zusammensetzung HO_3; dasselbe oxydirt Quecksilber leicht, ohne sich mit dem Oxyd zu verbinden, zerstört den Farbstoff des Lackmus ohne vorgängige Röthung, giebt an leicht oxydirbare

(1) Dieses bildet mit dem gleichzeitig entstehenden Kali bald jods. Kali und Jodkalium, wird aber auf Zusatz von Salzsäure wieder vollständig frei.

Körper unter Ausscheidung von Wasser leicht Sauerstoff ab (bei obigen analytischen Versuchen mufsten defshalb alle organischen Substanzen ausgeschlossen sein und die einzelnen Glastheile des Apparats durch Zusammenschmelzen oder Einschleifen vereinigt werden) und verwandelt Ammoniak in salpeters. Ammoniak (dieses bildet weifse Nebel, wenn ein Strom ozonhaltigen Sauerstoffs mit Ammoniakgas zusammen kommt). Ozon.

Baumert fand ferner, dafs vollkommen wasserfreies Sauerstoffgas unter dem Einflufs electrischer Funken so verändert wird, dafs es (wahrscheinlich indem es sich mit Wasser zu dem eben besprochenen Hyperoxyd vereinigt) penetranten Geruch und die stark oxydirenden Wirkungen hervorbringt. Die so sich bildende, gleichfalls als Ozon bezeichnete allotropische Modification des Sauerstoffs verliert diese auszeichnenden Eigenschaften schon durch Erwärmung auf etwa 200°. — Sauerstoffgas, aus verdünnter, mit etwas Eisenvitriol versetzter Schwefelsäure electrolytisch entwickelt, wurde durch Schwefelsäure, durch eine glühende Glasröhre, über Jodkalium und durch staubige Phosphorsäure geleitet; das so von Wasserstoff, Wasser und Ozon vollständig befreite Gas strich dann durch eine Glasröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten. Sprangen zwischen diesen letztern electrische Funken über, die in rascher Folge von einem Inductionsstrom geliefert wurden, so nahm das Gas den Ozongeruch und die Eigenschaft an, aus Jodkaliumlösung Jod frei zu machen, aber durch schwache Erhitzung verlor es diesen Zustand wieder.

Ein Ozonometer, um den Grad der Bläuung von mit Jodkalium-Stärkekleister bestrichenem Papier an der Luft zu messen, beschrieb Osann (1).

Brodie (2) hat hinsichtlich der Bildung des Wasserstoffs und der ihm homologen Substanzen die Ansichten Wasserstoff.

(1) J. pr. Chem. LVIII, 92; Pharm. Centr. 1853, 401. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 231; Chem. Gaz. 1853, 297.

Wasserstoff. weiter entwickelt, welche er schon früher aussprach (1), dafs nämlich das Freiwerden von Elementen mitunter darauf beruhe, dafs sich mehrere Atome derselben im Moment der Ausscheidung vereinigen. So nimmt er auch für die Einwirkung des Zinks auf wässerige Salzsäure an, es entstehe zuerst Zinkwasserstoff ZnH, und dieser bilde mit Wasser HO Zinkoxyd ZnO und freien Wasserstoff HH. — Osann (2) beobachtete bei der Einwirkung von amalgamirtem Zink auf eine Lösung von neutralem schwefels. Zinkoxyd und von Eisen auf eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul langsame Entwickelung von Wasserstoffgas, welche er als auf secundären electrischen Strömen beruhend betrachtet; solche secundäre electrische Ströme sind es auch seiner Ansicht nach, welche die Auflösung und Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung von Metallen auf Säuren verursachen. Er ist geneigt, den electrolytisch sich abscheidenden Wasserstoff, ehe derselbe die Gasform angenommen hat, für eine eigenthümliche, electrisch erregte Modification des Wasserstoffs zu halten, weil Kohle oder Platinschwamm als negatives Polende bei der Zersetzung schwefelsäurehaltigen Wassers sich mit solchem Wasserstoff beladen und dann die Fähigkeit haben, Silber aus der Lösung von salpeters. Silberoxyd zu reduciren.

Wasser. Schrötter (3) beobachtete beim Gefrieren von Wasser in cylindrischen Gefäfsen im luftverdünnten Raum (vgl. S. 80), dafs sich hier zuerst oben eine Eisschicht bildete, an welcher sich hohle, mit der Spitze nach unten gekehrte, hexagonale Pyramiden in paralleler Stellung zeigten, die dann in der zunehmenden Eismasse sich verloren. Aehnliche Bildung hohler treppenförmiger, mit der Spitze bald nach oben, bald nach unten gekehrter hexagonaler Pyramiden beobachtete Schabus (4) an der unteren Fläche von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 248. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 385; Pharm. Centr. 1853, 403. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 533. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 541.

Flufseis. — Mittheilungen von Brame (1) über die Schneekrystalle und den Utricularzustand des Wassers geben uns keine Veranlassung, näher auf dieselben einzugehen. Wasser.

Baumert (2) theilt mit, dafs nach Versuchen von Bunsen 1 Volum Wasser unter 760mm Druck absorbiren kann :

	bei 3°,2	bei 19°,6
Stickgas	0,02189 Vol.	0,01515 Vol.
Sauerstoffgas	0,045526 »	0,03253 »
Kohlensäuregas	1,5184 »	0,8545 »

Es läfst sich annehmen, dafs die Aenderungen der Absorptionscoëfficienten dieser drei Gase den Aenderungen der Temperatur umgekehrt proportional sind, wonach sich dieselben für Temperaturen, die zwischen den oben genannten liegen, leicht interpoliren lassen. Diese Annahme erhält dadurch namentlich Begründung, dafs nach Baumert's Analysen die Luft, welche in mit reiner atmosphärischer Luft gesättigtem Wasser und in Regenwasser enthalten ist, Sauerstoff und Stickstoff sehr nahe im Verhältnifs der Producte aus den relativen Mengen dieser Gase in der atmosphärischen Luft und den Absorptionscoëfficienten derselben enthält, wie sich letztere nach jener Annahme für die Temperatur ableiten, bei welcher die Sättigung statt hatte.

Kremers (3) hat in einer Abhandlung über das Verhältnifs zwischen Wassergehalt und Constitution der Salze die Ansicht zu entwickeln gesucht, dafs es die schon in den Elementen liegende Affinität zum Wasser sei, welche, in ihren binären Verbindungen noch gesteigert, als eine der Hauptursachen des in den Salzen auftretenden gröfseren oder geringeren Wassergehaltes anzusehen sei. Er vergleicht saure und basische Salze, um zu zeigen, dafs in einem Salze die Menge des Krystallwassers mit zunehmendem electronegativem Bestandtheil wachse, mit zunehmendem electropositivem Bestandtheil dagegen abnehme.

(1) Instit. 1853, 272. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 14. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 337; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 815.

Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose hat seine Untersuchungen über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in bors. Salzen (1) fortgesetzt.

Hinsichtlich der Verbindungen von Silberoxyd mit Borsäure fand er Folgendes (2). Concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte salpeters. Silberoxyds und einfach-bors. Natrons gaben in der Kälte einen käsigen schmutziggelben Niederschlag, der fast ganz aus $AgO, BO_3 + HO$ mit nur sehr wenig freiem Silberoxyd gemengt bestand und bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser fast alle Borsäure verlor. Bei dem Mischen kochender Lösungen entstand ein brauner Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen noch dunkler wurde und nur aus Silberoxyd bestand. — Concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte salpeters. Silberoxyds und zweifach-bors. Natrons gaben in der Kälte einen weifsen Niederschlag, welcher unausgewaschen 3 AgO auf 4 BO_3 enthielt (aber er hat nicht immer diese Zusammensetzung), beim Auswaschen sich bräunte und dann 4 AgO auf 5 BO_3 enthielt. Beim Mischen kochender Lösungen entstand ein erst weifser, dann schmutzig-grauer Niederschlag, welcher unausgewaschen die Zusammensetzung $AgO, BO_3 + HO$ ergab und bei längerem Kochen mit der Flüssigkeit und Auswaschen mit heifsem Wasser alle Borsäure verlor.

Hinsichtlich der Eisenoxydverbindungen der Borsäure stellte Rose gleichfalls Versuche an (3). Schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak, mit überschüssigem einfach-bors. Natron in der Kälte gefällt, gab einen voluminösen Niederschlag, unausgewaschen bei 100° getrocknet im Wesentlichen $4 (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2 HO)$, welcher beim

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 311 ff. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 482; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 43; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 225; J. pr. Chem. LVIII, 382; Pharm. Centr. 1853, 205; Chem. Gaz. 1853, 232; Instit. 1853, 263. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 473; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 363; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 226; J. pr. Chem. LIX, 446; Pharm. Centr. 1853, 524; Chem. Gaz. 1853, 404; Instit. 1853, 360.

Trocknen keine Kohlensäure aus der Luft anzog, aber durch Auswaschen mit kaltem Wasser und nachheriges Trocknen bei 100° zu (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + 5 (Fe_2O_3, HO) wurde. Bei Anwendung von zweifach-bors. statt einfach-bors. Natrons entstand gleichfalls ein hellbrauner voluminöser Niederschlag, bei 100° getrocknet im Wesentlichen 4 (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, 2 BO_3 + 5 HO), welcher durch Auswaschen mit kaltem Wasser und nachheriges Trocknen bei 100° zu (Fe_2O_3, BO_3 + HO) + 8 (Fe_2O_3, HO) wurde. Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Kohlenstoff. Despretz (1) hat, im Anschluſs an seine früheren Versuche über die Verflüchtigung des Kohlenstoffs (2), über künstliche Krystalle von Kohlenstoff Folgendes mitgetheilt. Als im luftleeren Raum zwischen einem Kohlencylinder (aus Zuckerkohle) und einem Platindrahtbüschel bei 3 bis 6 Centimeter Abstand der durch einen Inductionsstrom hervorgebrachte electrische Lichtbogen etwa einen Monat lang unterhalten worden war, zeigte sich an den Platindrähten ein Absatz von Kohle, welcher stellenweise krystallinisch war und hier unter dem Mikroscop durchscheinende Octaëderfragmente erkennen lieſs, deren Härte dem des Diamantpulvers vergleichbar war. Unter sonst gleichen Umständen schied sich an einer dem Kohlencylinder gegenüber stehenden polirten Platinplatte nichts Krystallinisches ab. — Als ein schwacher electrischer Strom länger als 2 Monate durch Kohle als positives, durch Platin als negatives Polende in schwach angesäuertes Wasser geleitet worden war, zeigte sich der Platindraht mit einer schwarzen Schichte bedeckt. Bei 6monatlicher Einwirkung eines schwachen electrischen Stroms auf mit Alkohol verdünnten flüssigen Chlorkohlenstoff (welchen?) überzog sich das kupferne positive Polende mit grünlichen Krystallen, das aus Platin bestehende nega-

(1) Compt. rend. XXXVII, 369. 443; Instit. 1853, 303. 317; Arch. ph. nat. XXIV, 281; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 226; J. pr. Chem. LXI, 55; Pharm. Centr. 1853, 733. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 35 ff.; f. 1850, 252.

tive mit einer bräunlichen warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Substanz, deren Härte der des bei dem Versuch mit dem Inductionsstrom erhaltenen Products nahe kam.

Kohlensäure. Nach Malaguti (1) bringen Kohlensäure und Borsäure nicht blofs die weinrothe Färbung der Lackmustinctur hervor, welche man bisher für jene schwachen Säuren als charakteristisch betrachtete, sondern auch die zwiebelrothe, sobald sie nur in genügender Menge einwirken. Verdünnte Lackmustinctur färbt sich beim Sättigen mit Kohlensäure unter dem Druck von 1½ bis 2 Atmosphären zwiebelroth; durch Entweichen von Kohlensäure geht diese Färbung ins Weinröthe über. Heifs gesättigte Lösung von Borsäure giebt mit Lackmustinctur zwiebelrothe, kalt gesättigte weinrothe Färbung. — Wird Lackmustinctur bei verstärktem Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so wird der Farbstoff zersetzt.

Boron. Borsäure. Wie im vorigen Jahresber., S. 328, mitgetheilt wurde, fanden nach H. Rose's Verfahren Fresenius Borsäure in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden und Wildenstein in dem der Kaiserquelle von Aachen. Nach demselben Verfahren fanden jetzt Borsäure : Baup (2) in der Mutterlauge der Salinen zu Bex; J. Bouis (3) in dem Schwefelwasser von Olette in den östlichen Pyrenäen; Filhol (4) in den Schwefelwassern von Bagnères-de-Luchon, Barèges, Cauterets, Bonnes und Labanère in den Pyrenäen, in dem Mineralwasser von Vichy, Spuren davon auch in Feldspath aus den Pyrenäen und in Pegmatit aus dem Departement des Aveyron, und selbst in käuflicher Potasche und von ihm selbst aus Holzasche ausgelaugtem kohlens. Kali; Béchamp (5) in dem Wasser von Sulzmatt (Dep.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 206; J. pr. Chem. LIX, 60; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 227. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 48. — (3) Compt. rend. XXXVI, 229; Instit. 1853, 42; J. pr. Chem. LVIII, 375. — (4) Compt. rend. XXXVI, 327; Instit. 1853, 67; J. pr. Ch. LIX, 182; Pharm. Centr. 1853, 208. — (5) Compt. rend. XXXVI, 495.

des Oberrheins; vgl. den Bericht über Mineralwasseranalysen). — Ueber ein von Lecanu untersuchtes borsäurehaltiges Naturproduct aus Südamerika vgl. den Bericht über Mineralogie. Borsäure.

Hinsichtlich der Reaction der Borsäure auf Lackmustinctur vgl. S. 320, hinsichtlich Verbindungen derselben mit Wasser und Metalloxyden S. 318.

Bors. Ammoniak.

Das zweifach-bors. Ammoniak $NH_4O,\ 2BO_3 + 4HO$ bildet nach Rammelsberg (1) quadratische Krystalle, P . 0 P . ∞ P . ∞ P ∞ . P ∞; für P ist die Hauptaxe = 0,8283, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 114° 55′, in den Seitenkanten 99° 2′. Das vierfach-bors. Ammoniak $NH_4O,\ 4\ BO_3 + 7\ HO$ krystallisirt rhombisch und zeigt prismatische Combinationen von ∞ P . ∞ $\breve{P}$ ∞ . $\breve{P}$ 2 . $\bar{P}$ ∞; Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,6289 : 1 : 0,7522; ∞ P : ∞ P = 115° 40′ und 64° 20′, $\breve{P}$ 2 : $\breve{P}$ 2 in den Endkanten = 128° 54′ und 114° 18′, in den Seitenkanten 87° 42′.

Phosphor.

Puttfarcken (2) schlieſst aus Versuchen mit käuflichem (wie es scheint, unreinem) amorphem Phosphor, derselbe möge ein niedriges Oxyd des Phosphors sein. — Schönbein (3) besprach, daſs der amorphe Phosphor, im Gegensatz zum gewöhnlichen, das Sauerstoffgas nicht zu ozonisiren vermag, und findet den Grund dafür darin, daſs der erstere als solcher nicht verdampfen kann; die mangelnde Ozonbildung sei wiederum die Ursache, daſs der amorphe Phosphor an der Luft nicht die langsame Verbrennung zeigt.

J. W. Slater (4) hat die Einwirkung des Phosphors, Schwefels, Arsens und Antimons auf mehrere Salze untersucht. — Uebermangans. Kali wird durch Phosphor, gepulvertes Antimon, Arsen und Schwefel (durch letzteren lang-

(1) Pogg. Ann. XC, 20. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 136; Pharm. Centr. 1853, 691. — (3) J. pr. Chem. LX, 154. — (4) Chem. Gaz. 1853, 329; J. pr. Chem. LX, 247.

Phosphor. sam) schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Aufser Manganhyperoxyd bilden sich phosphors., schwefels. oder antimons. Kali. — Einfach- und zweifach-chroms. Kali werden durch Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch selbst nach längerer Zeit nicht vollständig zersetzt, unter Bildung von phosphors. Kali und Ausscheidung von phosphors. Chromoxyd; Schwefel wirkt nicht ein. Chroms. Kupferoxyd wird beim Kochen mit Phosphor zu Kupfer, Phosphorkupfer und phosphors. Chromoxyd, und die grüne saure Lösung enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure und phosphors. Chromoxyd. Chroms. Bleioxyd scheint beim Kochen mit Phosphor oder Arsen nicht merklich zerlegt zu werden. — Nach dem Kochen einer Lösung von chlors. Kali mit Phosphor enthält die Flüssigkeit phosphorigs. und phosphors. Kali und Chlorkalium; nach dem Kochen mit Arsen arsens. Kali und Chlorkalium. — Salpeters. Baryt wird beim Kochen mit Phosphor nicht zerlegt; nach längerem Kochen mit Arsen bildet sich arsenigs. Baryt und freie arsenige Säure. Salpeters. Bleioxyd wird beim Kochen mit Arsen nicht verändert, beim Kochen mit Phosphor scheidet sich phosphors. Bleioxyd aus. Salpeters. Kupferoxyd in concentrirter Lösung mit Phosphor gekocht zersetzt sich zu Kupferoxyd und etwas Phosphorkupfer, in verdünnter Lösung gekocht giebt es metallisches Kupfer, Phosphorkupfer und Phosphorsäure; mit Arsen gekocht giebt es arsenigs. Kupferoxyd.

Phosphorsäure. Fresenius (1) hat Bunce's Angabe (2) über die Verflüchtigung der Phosphorsäure beim Eindampfen eines phosphors. Salzes mit Salzsäure oder Salpetersäure geprüft, und Bunce's Irrthum darauf beruhend gefunden, dafs dieser die ganze Menge der Phosphorsäure im Rückstand durch Ausfällen als phosphors. Magnesia-Ammoniak zu bestimmen suchte, bevor die gebildete Pyrophosphorsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 216; Pharm. Centr. 1853, 892. — (2) Jahresber. f. 1851, 613.

wieder vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt war. Die Säure im gewöhnlichen phosphors. Natron wird beim Abdampfen der Lösung des Salzes mit Salzsäure oder Salpetersäure bei 100° nicht verändert, aber beim Erhitzen des durch Eindampfen von gewöhnlichem phosphors. Natron mit überschüssiger Salzsäure bei 100° erhaltenen Rückstands auf 150° bildet sich saures pyrophosphors. Natron ($2 NaO, HO, PO_5 + ClH = NaO, HO, PO_5 + NaCl + HO$) und bei starkem Glühen neben pyrophosphors. auch metaphosphors. Natron ($2 [NaO, HO, PO_5 + NaCl] = 2 NaO, PO_5 + NaO, PO_5 + NaCl + ClH + HO$); Verflüchtigung von Phosphorsäure trat auch im letzteren Falle nicht ein. Phosphorsäure.

Brame (1) hat untersucht, ob der derbe Schwefel von Sicilien amorph oder krystallinisch sei, und ist zu dem Resultat gekommen, derselbe sei ein Aggregat von Rhombenoctaëdern (2). Brame hat ferner (3) die Eigenschaften des Schwefels in seinen beiden dimorphen Modificationen verglichen und versucht, die Verschiedenheiten aus der Anwesenheit von Schwefel im utricularen Zustand in der monoklinometrischen Modification zu erklären. Auch hat Brame (4) noch Mittheilungen über den krystallisirten Schwefel von Gouadeloupe und Vulcano gemacht, welchem er Entstehung aus dem utricularen Zustande zuschreibt. Brame (5) machte endlich noch darauf aufmerksam, dafs der Uebergang des Schwefels aus der amorphen und aus der monoklinometrischen Modification in die rhombische durch Einwirkung des Sonnenlichts, und zwar durch die chemisch wirksamen Strahlen desselben, bedeutend beschleunigt wird. Schwefel.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 217. — (2) Wäre dieser Schwefel je amorph gewesen, hätte er mit der Zeit zu einem Aggregat rhombischer Octaëder sich umwandeln müssen. — (3) Compt. rend. XXXVII, 334; Instit. 1853, 304; J. pr. Chem. LX, 176; Pharm. Centr. 1853, 694. — (4) Compt. rend. XXXVII, 784. — (5) Instit. 1853, 305.

Schwefel.

Nach Wöhler (1) tritt bei plötzlicher Mischung einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid mit dem 50- bis 100fachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers momentane tiefblaue Färbung der Flüssigkeit ein, welche letztere gleich darauf von gefälltem Schwefel weifs wird. Alle Versuche, die blaue Färbung zu fixiren oder ihre Ursache zu erfahren, waren erfolglos.

Schwefelsäure.

J. Löwe (2) empfiehlt, zur Befreiung der Schwefelsäure von Oxydationsstufen des Stickstoffs, der auf etwa 110° erhitzten concentrirten Säure kleine Portionen trockener Oxalsäure zuzusetzen, bis eine abgekühlte Probe der Säure sich mit schwefels. Eisenoxydul nicht mehr röthet; durch das sich entwickelnde Kohlenoxyd werden die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs zu Kohlensäure und Stickoxydgas zerlegt, welches gleichzeitig entweiche. Zur Darstellung arsenfreier Schwefelsäure empfiehlt er, die concentrirte Säure bei gutem Luftzug in einer flachen Schale zu erhitzen, und unter stetem Umrühren kleine Portionen gepulverten Chlornatriums einzutragen, wo sich das Arsen als Chlorarsen verflüchtige.

Marignac (3) hat Versuche über den Schmelzpunkt und das Sieden der Schwefelsäure und ihrer Hydrate mitgetheilt. — Schwefelsäure, welche etwas weniger Wasser enthält als dem Hydrate SO_3, HO entspricht, wird bei Erkaltung auf — 4 bis — 6° zu erstarrendem Hydrat SO_3, HO und flüssig bleibender stärkerer Säure. Das Hydrat SO_3, HO, durch öfteres Krystallisiren und Abgiefsen des Flüssigbleibenden gereinigt, schmilzt erst bei 10°,5 (geschmolzen kann es lange noch weit unter dem Schmelzpunkt flüssig bleiben); sein spec. Gew. ist, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, 1,854 bei

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 373. — (2) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1852 bis 1853, 41. — (3) Arch. ph. nat. XXII, 225; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 184; J. pr. Chem. LXI, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 228; Pharm. Centr. 1854, 161.

0°, 1,842 bei 12°, 1,834 bei 24°; schon bei 30 bis 40° beginnt es zu rauchen und giebt es wasserfreie Schwefelsäure ab, während eine an Wasser reichere Säure zurückbleibt, die zuletzt den constanten Siedepunkt 338° zeigt. Diese letztere Säure, welche auf 1 Aeq. SO_3 etwa $1\frac{1}{12}$ Aeq. Wasser enthält, ist es nach Marignac, welche bei dem Concentriren von Schwefelsäure durch Einkochen stets erhalten wird; letztere Säure, die man bisher meist für das reine Hydrat SO_3, HO gehalten hatte (1), gefriert bei — 0°,5, aber der von dem Flüssigbleibenden getrennte erstarrte Theil nimmt bei wiederholtem Krystallisiren durch theilweises Gefrierenlassen den Schmelzpunkt 10°,5 an. — Den Schmelzpunkt des Hydrats SO_3, 2 HO fand Marignac bei 8°,5; in stark rauchender Säure bildeten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle, die nach dem Trennen von dem flüssig Gebliebenen und wiederholtem Krystallisiren den Schmelzpunkt 35° und die Zusammensetzung 2 SO_3, HO ergaben. — Den Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure fand Marignac sehr veränderlich, gleich nach dem Erstarren bei etwa 18°, während länger schon erstarrte Säure selbst bei 100° nicht vollständig schmolz. Er ist der Ansicht, dafs zwei Modificationen der wasserfreien Schwefelsäure existiren, deren eine, bei 18° schmelzende, bei der Destillation und dem Schmelzen der anderen entsteht und nach dem Erstarren bald in die letztere übergeht, während diese andere erst bei etwa 100° schmilzt und dies wahrscheinlich nur, indem sie hierbei durch Verflüchtigung zu der ersten Modification wird. (Schwefelsäure.)

Wöhler (2) hat die von ihm bei der Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Wasserstoffschwefel in einer zugeschmolzenen Röhre schon früher (3) wahrgenommenen farblosen Krystalle, die beim (Schwefelwasserstoff.)

(1) Auf eine solche Säure bezog sich Jacquelain's Bestimmung des Schmelzpunktes; vgl. Jahresber. f. 1850, 263. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 376. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXIII, 125.

Schwefelwasserstoff. Oeffnen der Röhre unter Aufkochen sogleich verschwinden und wohl ein Hydrat des Schwefelwasserstoffs sind, wiederholt beobachtet. Bedingung für die Bildung derselben scheint zu sein, dafs mit säurefreiem Wasserstoffschwefel etwas Wasser in die Röhre eingeschlossen und dieses unter dem Druck des condensirten Schwefelwasserstoffs mit letzterem in Berührung gebracht wird. Unter diesem Druck erhalten sich die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei 30° zeigen sie lebhafte Gasentwickelung und zergehen sie rasch zu Wasser; hat die Röhre wieder mittlere Temperatur angenommen, so bildet sich sehr bald wieder das krystallinische Hydrat.

Schwefelphosphor. Nach einer Beobachtung von Wicke (1) bildet sich bei Berührung von Schwefel und Phosphor unter Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig die flüssige Verbindung P_2S; bei Anwendung von Phosphor und Schwefel im Gewichtsverhältnifs 4 : 1 verschwinden beide vollständig unter Bildung einer blafsgelben Flüssigkeit, die sich im directen Sonnenlicht trübt, im Dunkeln wieder klar wird. Bei Anwendung von mehr Schwefel erhält man auf diese Art nicht eine an Schwefel reichere Verbindung, sondern nur eine Auflösung von Schwefel in der vorhergehenden Verbindung, oder ein Gemenge einer solchen Auflösung mit überschüssigem Schwefel.

Schwefelmetalle. Fremy (2) hat seine Untersuchungen über die durch Wasser zersetzbaren Schwefelmetalle, welche er durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxyde bei höherer Temperatur erhielt, jetzt vollständiger mitgetheilt, und wir tragen nach, was zur Vervollständigung seiner früheren Angaben (3) dient. — Das *Schwefelsilicium* SiS_3 entsteht stets bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kieselerde bei höherer Temperatur, rascher bei Anwendung

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 115; Pharm. Centr. 1853, 800. — (2) Compt. rend. XXXVI, 178; J. pharm. [3] XXIII, 161; J. pr. Chem. LIX, 11; Pharm. Centr. 1853, 113; Chem. Gaz. 1853, 261; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 312. — (3) Jahresber. f. 1852, 341.

freier, als in Verbindungen (Feldspath, Glas z. B.) enthaltener Kieselerde, rascher bei Anwendung amorpher, als krystallisirter Kieselerde; die Darstellung gelingt am leichtesten beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über (in einer Porcellanröhre auf Kapseln von Kohle liegende) stark glühende Kügelchen aus Kienrufs und gefällter Kieselerde, die vorher mit Zusatz von etwas Oel geformt und geglüht worden waren. Das Schwefelsilicium setzt sich in dem kälteren Theil der Porcellanröhre in langen seideartigen Nadeln ab. Im reinen Zustand löst es sich vollständig in Wasser, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselerde, die in Wasser gelöst bleibt; schon durch feuchte Luft wird es rasch zersetzt. Salpetersäure bildet damit Schwefelsäure, in Lösung bleibende Kieselerde und reichliche Abscheidung von Schwefel; Alkohol und Aether wirken darauf schon in der Kälte ein und bilden schwefelhaltige, von Fremy später genauer zu beschreibende organische Verbindungen. — Das *Schwefelboron* BoS_3 wird in derselben Weise wie das Schwefelsilicium dargestellt (1), welches letztere sich auch (wegen des Kieselerdegehalts des Apparats) gleichzeitig bildet; das Schwefelsilicium ist weniger flüchtig, und bei Vorlegung einer mit einer Kältemischung kalt gehaltenen Vorlage bleibt bei Durchleiten eines raschen Stroms von Schwefelkohlenstoffdampf durch die Porcellanröhre das Schwefelsilicium fast ganz in dem kälteren Theil der Röhre, während das Schwefelboron sich mit dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff in der Vorlage verdichtet und nach dem Abfiltriren des letztern (am besten in einer Wasserstoffgasatmosphäre) als ein fester, gelblichweifser, manchmal krystallinische Büschel zeigender Körper zurückbleibt, dessen Geruch stechend und schweflig ist und die Augen angreift. Das so erhaltene Schwefelboron löst sich in Wasser rasch unter Entwicklung

Schwefelmetalle.

(1) Ohne Zusatz von Kohle wird die Borsäure durch den Schwefelkohlenstoff nicht zersetzt.

Schwefelmetalle. von Schwefelwasserstoff, Bildung von Borsäure und Abscheidung von etwas Schwefel (so dafs ihm vielleicht etwas von einer höheren Schweflungsstufe beigemischt ist); in einem Wasserstoffstrome erhitzt schmilzt es und giebt es eine geringe Menge Schwefel ab, und der Rückstand entwickelt mit Wasser noch reichlich Schwefelwasserstoff; es wirkt auf Alkohol und auf Aether ein und bildet damit schwefelhaltige Producte. — Zur Darstellung des *Schwefelaluminiums* Al_2S_3 wird Schwefelkohlenstoffdampf über hellroth glühende (nicht mit Kienrufs gemengte) Thonerde geleitet; dasselbe ist nicht flüchtig und bleibt als glasige geschmolzene Masse zurück, die durch Wasser augenblicklich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von (in verdünnten Säuren löslicher) Thonerde zersetzt wird. Wasserdampf zersetzt das rothglühende Schwefelaluminium unter Ausscheidung von Thonerde in Form kleiner durchsichtiger Körner von der Härte des Corunds, welche indessen keine Krystallgestalt erkennen liefsen. — *Schwefelmagnesium* erhält man leicht beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über stark rothglühende Magnesia, die auf Kapseln von Kohle liegt. Es ist nicht flüchtig, löst sich in kaltem Wasser nur wenig und wird in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller beim Erhitzen durch das Wasser zersetzt; die hierbei sich abscheidende Magnesia ist amorph. Bei kürzerer Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Magnesia enthielt das Product mehr, bei längerer Einwirkung weniger Magnesium, als der Formel MgS entspricht. — Beryllerde liefs sich, für sich oder mit Kohle gemengt, durch Schwefelkohlenstoff nicht in Schwefelberyllium umwandeln; Zirkonerde gab Schwefelzirkonium in stahlgrauen Blättchen; rohe Yttererde gab eine graue Schwefelverbindung, die das Wasser auch in der Hitze nicht zersetzte, aber mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelte.

Selen. Schaffgotsch (1) hat zahlreiche Versuche über das

(1) Pogg. Ann. XC, 66; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 312.

spec. Gewicht des Selens in den verschiedenen Zuständen desselben angestellt. Bei 20° ergab rasch erkaltetes (amorphes) Selen, wenn frei von Luftblasen, das spec. Gew. 4,276 bis 4,286. Solches Selen, das nach dem Schmelzen sehr langsam erkaltet war und körnige Structur zeigte, ergab das spec. Gew. 4,796 bis 4,805. Blutrothes flockiges Selen, wie es aus der Lösung in wässerigem schwefligs. Natron durch Säuren abgeschieden wird, ergab das spec. Gew. 4,245 bis 4,275; solches, das durch Erwärmen in Wasser auf 50° grauschwarze Färbung angenommen hatte, 4,250 bis 4,277. Selen.

Jod. Sigwart (1) fand Jod in dem an zerstörten Organismen reichen bituminösen Schiefer der Liasformation und den Schwefelquellen Württembergs; im Wasser von Sebastiansweiler, dem Schwefelwasser von Boll und von Reutlingen ist das Jod in gröfserer Menge als in den Salzsoolen enthalten. Klobach (2) fand Jod in der Asche des Torfs von Gifhorn in Hannover. Riegel (3) fand Jod in der Asche von Steinkohlen, von Torf und verschiedenen Pflanzen, Meer- und Süfswasserkrebsen, Froschschenkeln. Macadam (4) theilte die negativen Resultate seiner frühern Versuche (5) über den Jodgehalt von Luft und Regenwasser nochmals mit und fügt bei, dafs er auch in 36 Gallonen Schneewasser kein Jod nachweisen konnte. Den Angaben Chatin's (6) über den Jodgehalt der Luft in Gegenden, wo der Kropf selten ist, entgegen fand Lohmeyer (7) kein Jod in Natronlauge, durch welche er zu Göttingen mehr als 4000 Liter atmosphärischer Luft hatte streichen lassen; kein Jod auch in Eiern und in Milch. Casaseca (8)

(1) Württemb. naturw. Jahreshefte, 9. Jahrg. (1853), 43; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 173; vgl. Jahresber. f. 1849, 251. 822. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 133; vgl. Jahresber. f. 1850, 268. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 193. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VI, 166. — (5) Jahresber. f. 1852, 343. — (6) Jahresber. f. 1850, 267 f.; f. 1851, 319. 320; f. 1852, 341. — (7) Nachrichten d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1853, Nr. 9, 131; Pharm. Centr. 1853, 441; Phil. Mag. [4] VI, 237; Instit. 1853, 289. — (8) Compt. rend. XXXVII, 348; J. pr. Chem. LX, 290.

Jod.

fand nur eine geringe Spur Jod in dem Wasser des Flusses Almendares auf Havanna (wo der Kropf sehr selten ist), keines in der Asche dort gewachsener Bananen und des Maises, eine Spur davon in Kresse, keines in 10 Liter dort gefallenen Regenwassers. Martin (1) fand kein Jod in 14 Liter Regenwasser, welches zu Marseille bei heftigem Südwind gefallen war. Barreswil (2) erinnert an die häufige Verunreinigung von Reagentien mit Spuren von Jod, und glaubt, dafs die Angaben über das Vorkommen von Jod theilweise auf der Vernachlässigung dieser Verunreinigungen beruhen. Chatin (3) giebt in Beziehung auf die Mittheilungen Casaseca's und Martin's an, dafs er in Quellwasser von Guyana und in Flufswasser von Gouadeloupe, in Tabak von Havanna und in französischem, in Regenwasser von Nizza, Cette und Montpellier, in Cisternenwasser von Cette, in Quellwasser aus der Umgegend von Marseille Jod gefunden habe. Er weist ferner (4) die negativen Resultate von Macadam und von Lohmeyer als auf mangelhaften analytischen Verfahren beruhend zurück. Eine genaue Beschreibung des von Chatin selbst zur Aufsuchung kleiner Mengen Jod angewendeten Verfahrens ist indefs noch nicht bekannt geworden.

Jodsäure.

Rammelsberg (5) fand die Krystalle des *Jodsäurehydrats*, welche man nach dem Zersetzen von jods. Baryt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem eingedampften Filtrat erhält, rhombisch, das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,58905 : 1 : 1,1903. Die Krystalle zeigen $\infty P . \breve{P}\infty . 0P$ mit untergeordnetem $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$, im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 119^{0}0'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 80^{0}4'$. Die Krystalle sind durchsichtig und glasglänzend, tafelartig

(1) Compt. rend. XXXVII, 487; Instit. 1853, 334; J. pr. Chem. LXI, 62. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 346; Pharm. Centr. 1853, 830. — (3) Compt. rend. XXXVII, 723 (auch 958); J. pharm. [3] XXV, 196. — (4) Instit. 1853, 290; J. pharm. [3] XXV, 192. — (5) Pogg. Ann. XC, 12.

durch Vorherrschen von 0 P und verlängert ausgebildet in der Richtung der Brachydiagonale, deutlich spaltbar nach 0 P, wenig nach ∞ P. Jodsäure.

Die Krystalle des *jods. Natrons* NaO, JO_5 + 10 HO sind nach Rammelsberg rhombisch; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9534 : 1 : 0,6607; vorherrschend sind ∞ P . ∞ $\breve{P}$ ∞ . ∞ $\bar{P}$ ∞ . P, untergeordnet $\breve{P}$∞. P : P in den Endkanten 119°56' und 123°0', in den Seitenkanten 87°30'; ∞ P : ∞ P = 92°45' und 87°15'. Die Krystalle sind in der Richtung der Hauptaxe prismatisch ausgebildet, die Flächen von P zeigen sich fast immer von sehr ungleicher Ausdehnung.

M. Hermann (1) untersuchte die ölartige organische Verbindung, welche bei der Darstellung des Broms aus der Mutterlauge der Schönebecker Saline zugleich mit dem freien Brom erhalten wird und bei der Behandlung des rohen Broms mit Kali ungelöst bleibt (2). Sie läfst sich durch Behandlung mit Kali farblos erhalten, färbt sich aber am Lichte bald wieder roth, hat 2,55 spec. Gew., ist nicht ohne Zersetzung destillirbar (bei dem Erhitzen steigt der Siedepunkt von 118° an). Die Zusammensetzung des über trockenem Baryt und Chlorcalcium gestandenen Oels fand Hermann entsprechend der Formel C_2HBr_3. Bei dem Auftropfen des Oels auf glühende Glasstücke bildeten sich Kohle, gefärbte Krystalle, ein schwarzrothes Oel, Bromwasserstoff und brennbare Gase; die Krystalle liefsen sich aus Aether und Terpentinöl umkrystallisiren und ergaben, wiederholt bei 120 bis 130° sublimirt (vor dem Sublimiren Brom.

(1) J. pr. Chem. LX, 284; J. pharm. [3] XXV, 76. Auch die Darstellung des Broms zu Schönebeck ist hier beschrieben. — (2) Ein ähnliches Oel wurde schon früher bei der Darstellung des Broms beobachtet (vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV,685) und für $C_4H_4Br_2$ gehalten. Hermann hält das von ihm untersuchte Oel bestimmt von dem von Poselger (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 380) in käuflichem Brom gefundenen Bromkohlenstoff CBr, der indefs fast dieselbe Zusammensetzung hat, für verschieden.

schmelzen sie), die Zusammensetzung C_4Br. — Ueber die Entstehung dieses Bromkohlenwasserstoffs wurde Nichts Sicheres ermittelt.

Chlor. Wöhler (1) beobachtete, dafs Chlorhydrat, welches unter gewöhnlichem Druck (auch in einer Atmosphäre von Chlorgas) schon bei einigen Graden über 0° zu Chlor und Wasser zerfällt, sich in einem zugeschmolzenen Rohre selbst bei Sommertemperatur grofsentheils unzersetzt erhält, und erklärt diefs dadurch, dafs unter dem erhöhten Druck des durch theilweise Zersetzung des Chlorhydrats frei gewordenen Chlorgases das übrige Chlorhydrat noch bei einer Temperatur bestehen könne, bei welcher es unter niedrigerem Druck sich zerlegt. Wird ein solches Rohr auf 30 bis 40° erwärmt, so tritt die Zersetzung des Chlorhydrats zu Wasser und zu flüssigem Chlor ein, aber nach dem Erkalten wird, selbst im Sommer, das krystallisirte Chlorhydrat allmälig regenerirt. Wöhler beobachtete noch, dafs in einem zugeschmolzenen Rohr, in welchem Chlorhydrat durch anhaltende Einwirkung der Sonnenstrahlen im Sommer erwärmt und zu Wasser und liquidem Chlor zersetzt wurde, letzteres nicht die unter gewöhnlichem Druck im Lichte stattfindende Zersetzung des Wassers und Entwickelung von Sauerstoff bewirkte; bei mittlerer Temperatur vereinigte sich das liquide Chlor wieder allmälig mit dem Wasser zu krystallisirtem Hydrat.

Chlors. Natron. Rammelsberg (2) giebt an, an den Krystallen des chlors. Natrons, an welchen der Würfel, das Tetraëder und das Rhombendodekaëder schon früher beobachtet waren, auch schiefe Abstumpfungen der Würfelkanten durch das Pentagondodekaëder $\frac{2\,O\,\infty}{2}$, wahrgenommen zu haben. Letztere parallelflächige Hemiëdrie kommt sonst mit einer geneigtflächigen (dem Tetraëder) nicht zusammen vor.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 374; Pharm. Centr. 1853, 815; Instit. 1854, 156. — (2) Pogg. Ann. XC, 15.

Städeler (1) empfiehlt zum Aufbewahren wässeriger Flufssäure Flaschen von Gutta-Percha, die selbst durch starkrauchende Säure während längerer Zeit nicht bemerkbar angegriffen werden. Fluor.

L. Smith (2) empfiehlt zur Bereitung von Stickoxydul, Chlorammonium mit Salpetersäure zu erwärmen; die Gasentwickelung geht zwischen 60 und 71° vor sich; das durch eine Waschflasche mit Wasser geleitete Gas enthält noch etwas Chlor und wenig freien Stickstoff, und zeigt nach dem Entfernen des Chlors durch Waschen mit etwas Kalkwasser oder Natronlösung die Eigenschaften des reinen Stickoxyduls. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure bilden sich salpetrige Dämpfe, bei Anwendung verdünnterer nicht. Stickstoff. Stickoxydul.

Jaffé (3) bestreitet die von Bence Jones (4) gemachten Angaben über die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure innerhalb des thierischen Organismus, und erklärt die von Jones an dem Destillat von mit Schwefelsäure versetztem Harn nach Price's Verfahren (5) erhaltenen und auf Salpetersäure gedeuteten Reactionen als durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Jodwasserstoff verursacht. Salpetersäure.

J. Pierre (6) giebt an, bei einer Wiederholung seiner Versuche über den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft (7) denselben viel kleiner als bei der ersten Versuchsreihe gefunden zu haben. Nach neunmonatlicher, mit 4015 Liter Luft, welche bei Caën in der Höhe von 8 Meter über dem Boden geschöpft war (8), angestellter Beobachtung ergaben sich, nach Berücksichtigung des in den Reagentien enthaltenen Ammoniaks, 0,65 Milligramm Ammoniak auf Atmosphärische Luft.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 137. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 240; Chem. Gaz. 1853, 250; Pharm. Centr. 1853, 351; J. pr. Chem. LIX, 181. — (3) J. pr. Chem. LIX, 238. 512; Phil. Mag. [4] VII, 381. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 322. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 626. — (6) Compt. rend. XXXVI, 694; Instit. 1853, 132; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 428. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1852, 356. — (8) Bei der ersten Versuchsreihe hatte diese Höhe 3 Meter betragen.

1 Cubikmeter Luft, also etwa $1/2$ Milliontheil vom Gewicht der Luft. Die Ursache der Differenz zwischen diesem und dem früheren Resultat läfst Pierre unentschieden.

Ammoniak. Mittheilungen von Viale und Latini (1) über das Vorkommen des Ammoniaks in Wasser, Pflanzen und der atmosphärischen Luft enthalten nichts wesentlich Neues.

Metalle im Allgemeinen. Metallreductionen. Die zuerst von Bucholz (2) beschriebene Thatsache, dafs an einem Zinnstab, welcher in concentrirte Zinnchlorürlösung und vorsichtig darauf geschichtetes Wasser taucht, *Zinn* alsbald krystallinisch ausgeschieden wird, veranlafste Wöhler (3), dnrch Hiller auch das Verhalten anderer Metalle unter ähnlichen Umständen untersuchen zu lassen, Bei dem Zinn ergab sich, dafs zur Bildung gröfserer Krystalle die Lösung des Zinnchlorürs sauer sein mufs, wo sich dann an der Berührungsgrenze der Chlorürlösung und des Wassers Krystalle bilden, während von dem in die erstere Lösung tauchenden Zinn eine gewisse Menge (die sich zu der des reducirten etwa wie 7 zu 6 verhielt) ohne Wasserstoffentwickelung aufgelöst wird. Bei Anwendung neutraler Zinnchlorürlösung bilden sich die Zinnkrystalle nicht an der Berührungsgrenze, sondern an dem in der Chlorürlösung stehenden Theil des Zinns, aber nur spärlicher und in Form kleiner Blättchen. — Taucht blankes *Kupfer* in eine neutrale concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd und vorsichtig darüber geschichtetes Wasser, so bedeckt sich nach einiger Zeit seine ganze Oberfläche mit kleinen braunrothen Kupferoxydulkrystallen, und später bilden sich auch kleine glänzende Krystalle von metallischem Kupfer; an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten löst sich viel Kupfer auf. Aehnlich, jedoch weniger wirksam, verhält sich eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd; in einer Kupferchloridlösung bedeckt sich metallisches Kupfer nur mit

(1) J. pharm. [3] XXIII, 376. — (2) Gehlen's neues allgem. Journ. d. Chem. III, 324 u. 423. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 253; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 58.

kleinen farblosen Krystallen von Kupferchlorür, ohne Reduction von Metall. — *Zink*, in eine concentrirte Zinkchlorürlösung und darüber geschichtetes Wasser tauchend, bedeckt sich namentlich unten mit grauen Warzen von metallischem Zink, und an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten wird viel Zink aufgelöst. *Cadmium* verhält sich bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Cadmiumoxyd ganz ähnlich, wird aber mehr pulverförmig reducirt. *Blei* reducirt aus einer mit Wasser überlagerten Lösung von neutralem salpeters. oder essigs. Bleioxyd Blei in kleinen glänzenden Krystallen, deren Vermehrung jedoch bald aufhört. *Wismuth* reducirt aus einer Lösung von Wismuthchlorür, auf die zuerst Salzsäure und dann Wasser geschichtet wurde, Wismuth in glänzenden Krystallblättchen. Steht *Silber* in einer mit Wasser überlagerten concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd, so wird an einzelnen Punkten desselben Silber in feinen Dendriten reducirt. Gold, Platin, Eisen und Antimon zeigten dieses Verhalten nicht. Ein Zinnstab in einer Lösung von Titanchlorid war ohne Wirkung.

Metallreductionen.

Junot (1) giebt an, Wolfram, Molybdän, Silicium und Titan durch Electrolyse ihrer Verbindungen, als Ueberzug anderer Metalle, reducirt erhalten zu haben; sie seien silberweifs und stark metallglänzend. Die Reduction dieser Metalle gelinge nur aus ihren nichtsauren Verbindungen. Zur Reduction des Wolframs diene am besten eine Flüssigkeit, die man durch Sättigen einer kochenden Lösung von kohlens. Natron mit Wolframoxyd, Sättigen dieser Flüssigkeit mit Blausäure, Mischen dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von Cyankalium in wässerigem kohlens. Natron, 1stündiges Kochen und Filtriren erhalte. Das Molybdän lasse sich aus einer entsprechend dargestellten Flüssigkeit reduciren. Zur Reduction des Siliciums diene eine Flüssigkeit, bereitet durch Sättigen von kochendem wässerigem

(1) Instit. 1853, 97.

kohlens. Natron mit Kieselgallerte, Zusatz von Cyankalium zu der vom auskrystallisirenden kohlens. Natron abgegossenen und verdünnten Flüssigkeit, Kochen und Filtriren. Titan lasse sich reduciren aus einer Flüssigkeit, erhalten durch Lösen von titans. Kali in kochender Schwefelsäure, Eindampfen bis zu Taigconsistenz, Ausziehen des Rückstands mit einer Lösung von schwefels. Natron.

Kalium. Kali.

Zur Darstellung von reinem Kalihydrat empfiehlt Wöhler (1), 1 Th. zerriebenen reinen Salpeter mit 2 bis 3 Th. klein geschnittenem feinem Kupferblech in einem kupfernen Tiegel zu schichten (bei Anwendung eines Tiegels von Eisen, namentlich von Gufseisen, wird das Kali mit etwas Kohlensäure und Kieselsäure verunreinigt) und diesen bedeckt etwa ¼ Stunde lang mäfsiger Rothglühhitze auszusetzen, die erkaltete Masse mit Wasser zu behandeln, die Flüssigkeit in einem hohen verschliefsbaren Cylinder sich klären zu lassen und vom abgesetzten Kupferoxyd abzuziehen; 1 Th. des ungelösten Rückstands kann mit 1 Th. metallischem Kupfer und 1 Th. Salpeter nochmals zur Darstellung von Kali verwendet werden. Eisen zersetzt den Salpeter eben so vollständig als Kupfer, aber die Beimengungen des Eisens verunreinigen das Kali. — Mohr (2) empfiehlt, Aetzkali und andere caustische Alkalien in der Art vor dem Zutritt von Kohlensäure geschützt aufzubewahren, dafs in den die Flasche verschliefsenden Kork eine mit einem fein geriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllte und oben in ein offenes dünnes Röhrchen auslaufende Glasröhre eingesteckt ist, welche den Zutritt der Luft zum ätzenden Alkali zuläfst, dieselbe aber vollständig von Kohlensäure befreit.

Schwefelkalium.

Gobley (3) beschrieb das Fünffach-Schwefelkalium und seine Bildung durch Zusammenschmelzen von kohlens. Kali und Schwefel als neu.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 373. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 135. — (3) J. pharm. [3] XXIII, 350.

Ueber das Vorkommen von Jod und Brom in dem Chilisalpeter machte H. Grüneberg (1) Mittheilung. Natrium. Salpeters. Natron.

J. H. Gladstone (2) erhielt stets dasselbe Salz, wenn er einfach- oder zweifach-schwefels. Kali mit Chlornatrium oder schwefels. Kali mit schwefels. Natron zusammenschmolz und die geschmolzene Masse aus heifsem Wasser krystallisiren liefs, oder aus der heifsen Lösung der gemischten Salze. Das auskrystallisirende wasserfreie Salz zeigte in 11 Versuchen die Form des schwefels. Kalis (sechsseitige Prismen mit Pyramiden an den Enden), und enthielt 5 Aeq. schwefels. Kali auf 1 Aeq. schwefels. Natron. Dasselbe Salz hatte schon H. Rose (3) erhalten, aber an der gleichbleibenden Zusammensetzung desselben gezweifelt. Schwefels. Kali-Natron.

Hugo Müller (4) empfiehlt zur Darstellung des Lithions aus dem Triphyllin vom Rabenstein bei Zwiesel in Bayern folgendes Verfahren. Das gröblich zerstofsene Mineral wird unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure in concentrirter Salzsäure gelöst, die von den ungelöst bleibenden Beimengungen abgegossene Lösung unter Umrühren eingedampft und bis zum Verjagen aller freien Säure erhitzt; der fein gepulverte Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, wo das Eisen als phosphors. Eisenoxyd ungelöst bleibt. Das Filtrat, welches nur Chlorlithium, Chlormangan und etwas Chlormagnesium enthält (es ist frei von Eisen, wenn bei der ersten Lösung des Minerals alles Eisen in Oxyd übergeführt worden war), wird mit überschüssigem frisch bereitetem Kalkhydrat vermischt und bei Luftzutritt gekocht, bis sich das ausgeschiedene Manganoxydulhydrat höher oxydirt hat; die von dem Niederschlag (welcher aufser dem Mangan und dem überschüssigen Kalkhydrat auch die Magnesia und die etwa noch in Lösung gewesene Phosphorsäure enthält) getrennte Flüssigkeit wird Lithium.

(1) J. pr. Chem. LX, 172. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VI, 106. — (3) Pogg. Ann. LII, 452. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 251; J. pr. Chem. LVIII, 148; Pharm. Centr. 1853, 440.

Lithium. zur Abscheidung des Kalks mit einer Mischung von kaustischem und kohlens. Ammoniak versetzt, abfiltrirt, abgedampft, und das zurückbleibende Chlorlithium im Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Demselben ist noch etwas Chlornatrium beigemengt, welches letztere bei dem Maceriren der Masse mit einer Mischung von Alkohol und Aether ungelöst bleibt und so entfernt werden kann. Zur Darstellung von vollkommen reinem Lithion verwandelt man besser das rohe Chlorlithium (durch Lösen in der kleinsten Menge concentrirten kaustischen Ammoniaks und Einlegen von Stückchen kohlens. Ammoniaks in diese möglichst kalt gehaltene Lösung) in kohlens. Salz und befreit dieses durch Waschen mit Alkohol vom Chlornatrium.

Baryum. H. Grüneberg (1) empfiehlt zur Darstellung des Schwefelbaryums im Grofsen, 3 Th. fein gemahlenen Schwerspaths mit 1 Th. feinen Grufses von fetten Steinkohlen und heifsem Steinkohlentheer zu einem Teig anzustofsen, in Ziegel zu formen, diese mit Lehm zu umkleiden, und in einem kleinen Schachtofen, wo abwechselnde Schichten dieser Ziegel und von Coaks eingetragen und nachgefüllt werden, zu glühen. — Dafs der Braunstein, der zur Zersetzung des Schwefelbaryums auf nassem Wege in der neueren Zeit wieder empfohlen wurde, dazu untauglich ist, zeigte Mohr (2). — Nicklès (3) beschrieb die fabrikmäfsige Darstellung von Aetzbaryt aus kohlens. Baryt nach Leplay und Dubrunfaut's Verfahren (durch Glühen mit Kohlenpulver).

Barytsalze. Rammelsberg (4) fand, in Uebereinstimmung mit H. Kopp (5), die Krystalle des *chlors. Baryts* $BaO, ClO_5 + HO$ monoklinometrisch, das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 1,1446 : 1,2048, den Winkel der beiden letzteren = 85° 0′. Vorherrschend zeig-

(1) J. pr. Chem. LX, 168. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 21. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 276; Chem. Gaz. 1853, 387. — (4) Pogg. Ann. XC, 16. — (5) Einleitung in die Krystallographie, 304.

ten sich $\infty P . (P\infty) . - P\infty$, seltener $0 P$. $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82° 30′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 79° 36′. — Mit letzterem Salze isomorph ist der *broms. Baryt* BaO, BrO_5 + HO, für welchen Rammelsberg $\infty P : \infty P$ = 82° 20′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 78° 30′ fand, und auch der *broms. Strontian* SrO, BrO_5 + HO. Für letzteren ist nach Rammelsberg das Verhältnifs der Axen = 1 : 1,1642 : 1,2292, der schiefe Axenwinkel = 89°; aufser den beim chlors. Baryt genannten Flächen zeigen sich noch $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$; $\infty P : \infty P$ = 81° 20′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 78° 15′. Barytsalze.

H. Wurtz (1) empfiehlt zur Darstellung reiner Magnesia, die *Magnesia alba* mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure zu behandeln, dem Filtrat zur Abscheidung des Kalks etwas schwefels. Magnesia und Weingeist zuzusetzen, nach dem Auskrystallisiren des schwefels. Kalks zu filtriren, einzudampfen, den Rückstand zu glühen und auszuwaschen. Magnesium. Magnesia.

Nach Casaseca (2) verliert eine wässerige Lösung von salzs. Magnesia beim Eindampfen erst dann Salzsäure, wenn der Rückstand die Zusammensetzung MgCl + 6 HO hat, so dafs man dieses Hydrat darstellen kann, indem man das Eindampfen beim Auftreten sauer reagirender Dämpfe sogleich unterbricht. Chlormagnesium.

Ebermayer (3) fand, für 20°,5 bis 22°,5, 1 Th. wasserfreies phosphors. Magnesia - Ammoniak löslich in 13497 Wasser, in 31048 Mischung aus 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,961 spec. Gew. (*A*) und 4 Wasser, in 36764 Mischung aus 1 *A* und 3 Wasser, in 43089 Mischung aus 1 *A* und 1 Wasser, in 45206 Mischung aus 2 *A* und 1 Wasser, in 52412 Mischung aus 3 *A* und 1 Wasser, in 60883 Ammoniakflüssigkeit von 0,961 spec. Gew. Phosphors. Magnesia-Ammoniak.

(1) J. pharm. [3] XXIV, 208. — (2) Compt. rend. XXXVII, 350; J. pr. Chem. LX, 187; Pharm. Centr. 1853, 736. — (3) J. pr. Chem. LX, 41.

Thallum. Nach der Untersuchung von L. Smith (1) ist die von D. Owen (2) aus einem seifensteinartigen Mineral erhaltene und als neu betrachtete Erde, des Letztern s. g. *Thalia*, nichts Anderes als Magnesia mit etwas Kalk, das als *Thalit* bezeichnete Mineral aber Saponit. Zu demselben Resultate kam auch Genth (3).

Cer. Bunsen (4) theilte Versuche von Kjerulf über das Atomgewicht des Cers mit. Ein Gemenge von Cer- und Lanthanoxydhydrat (aus Cerit erhalten und von Thonerde, Kieselerde, Kalk, Eisenoxyd und den im Cerit enthaltenen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit) wurde in einer Kalilösung mit Chlor behandelt, von der das Lanthan enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirt, wieder in der Kälte in Salzsäure gelöst, mit Kali gefällt, der Niederschlag nochmals mit Chlor behandelt, und diese Operation 7mal wiederholt. Bestimmt wurde, wie viel Oxalsäure und Wasser in dem oxals. Ceroxydul (aus der Lösung des Ceroxyduls in Salzsäure nach der Neutralisation mittelst oxals. Ammoniaks gefällt) enthalten ist. Für dieses Salz berechnet Kjerulf die Zusammensetzung $CeO, C_2O_3 + HO$, für das Atomgewicht des Cers die (von früheren Bestimmungen sehr abweichende) Zahl 58,2, für die Zusammensetzung des Oxydoxyduls, welches sich bei Einwirkung von Chlor auf Ceroxydulhydrat in einer Aetzkalilösung bildet, die Formel CeO, Ce_2O_3.

Didym. Marignac (5) hat genauere Untersuchungen des Didyms und seiner Verbindungen mitgetheilt. — Die Trennung der schwefels. Salze von Didymoxyd und Lanthanoxyd durch Krystallisation (vgl. Jahresber. f. 1849, 263) gelingt rascher,

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 95; Chem. Gaz. 1853, 353; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 252. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 365. 868. — (3) Sill. Am. J. [2] XVII, 130; J. pr. Chem. LXI, 378. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 286; Pharm. Centr. 1853, 553. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 148; J. pr. Chem. LIX, 380; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIV, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 232; Chem. Soc. Qu. J. VI, 260; Chem. Gaz. 1854, 141.

wenn von Anfang an ein Oxyd stark vorwaltend gegen das andere vorhanden ist; zu einer vorläufigen Trennung beider Oxyde fällt Marignac ihre Auflösung in ziemlich stark überschüssiger Salpetersäure durch portionenweisen Zusatz von Oxalsäure, wo die ersten Niederschläge mehr Didym als die letzten enthalten. — Das Atomgewicht des Didyms, wie er dies früher bestimmt hatte (1), war zu grofs ausgefallen, weil bei diesen Versuchen, wo eine gegebene Menge schwefels. Didymoxyds mit etwas überschüssigem Chlorbaryum zersetzt und die hierzu verwendete Menge des letzteren Salzes bestimmt wurde, eine gewisse Menge schwefels. Didymoxyds unzersetzt mit dem schwefels. Baryt niedergerissen wurde, welche dem Auswaschen widerstand (2). Unter der Voraussetzung, der Gewichtsüberschufs des schwefels. Baryts, welcher bei der Zersetzung des schwefels. Didymoxyds durch Chlorbaryum und dann aus der überstehenden Flüssigkeit nach dem Filtriren erhalten wurde, über das Gewicht des dem angewendeten Chlorbaryum entsprechenden schwefels. Baryts drücke die Menge des mit niedergerissenen schwefels. Didymoxyds aus, bereehnete Marignac seine früheren Versuche nochmals, und fand nun das Atomgewicht des schwefels. Didymoxyds zu 95,76 bis 96,12, im Mittel 95,95, wonach das des Didyms = 47,95 wäre. Aus der Bestimmung des Oxydgehalts des schwefels. Didymoxyds (durch Ausfällen mit oxals. Ammoniak und starkes Glühen des Niederschlags), fand Marignac das Atomgewicht des Didymoxyds in 5 Versuchen 55,74 bis 55,94, im Mittel = 55,86; aus der Bestimmung, wie viel Chlorsilber und wie viel Didymoxyd aus einer Lösung von geschmolzenem Chlordidym (bei dessen Lösung stets etwas Oxychlorid zurückbleibt) erhalten Didym.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 265, wo Zeile 5 v. o. Chlorbaryum statt schwefels. Baryt zu lesen ist. — (2) Eine gleiche Fehlerquelle wirkte nach Marignac auf seine Bestimmungen des Atomgewichts des Cers und des Lanthans ein (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 397; f. 1849, 268), welche defshalb gleichfalls zu grofs sind.

Didym. werden, in 3 Versuchen 55,86 bis 56,28, im Mittel 56,02. Er nimmt 48 als das annähernd richtige Atomgewicht des Didyms an.

Beim Erhitzen von Kalium mit überschüssigem Chlordidym entstand eine schlackige Masse; nach dem Ausziehen des Chlorkaliums und Chlordidyms mit kaltem Wasser blieb ein Gemenge eines metallischen grauen und eines graulichweifsen krystallinischen Pulvers (welches letztere wohl Didymoxychlorid war), welches im Wasser anhaltend Wasserstoff entwickelte und in eine Weingeistflamme gestreut Funkensprühen veranlafste. Einmal fanden sich im Reductionsproduct zwei kleine stahlgraue Körnchen von Metall, welches an der Bruchfläche anfangs ziemlichen Glanz zeigte, aber bald matt wurde, vor dem Löthrohr ohne Schmelzen und ohne Feuererscheinung zu Oxyd wurde, kaltes Wasser nicht zu zersetzen schien, jedoch bei längerem Verweilen darin zu flockiger Oxydmasse wurde.

Das Didym bildet Ein basisches Oxyd. Das durch hinlänglich starkes Glühen von salpeters., oxals. oder kohlens. Salz dargestellte *Didymoxyd* ist rein weifs; bei Gehalt an Hyperoxyd ist es braun. Durch Wasserstoff wird es bei Rothglühhitze nicht verändert. Es ist eine starke Base, löst sich auch nach starkem Glühen in verdünnten Säuren leicht und entwickelt dabei viel Wärme; in Ammoniaksalzen löst es sich beim Kochen unter Austreiben des Ammoniaks. An der Luft absorbirt es rasch Kohlensäure. In heifsem Wasser wird es allmälig zu Hydrat. Das aus Chlordidym durch ätzende Alkalien gefällte Didymoxydhydrat ist gallertartig und blafs rosenroth, nach dem Trocknen graulich-rosenroth; bei 100° getrocknet ist es DiO, HO. — Die *Didymoxydsalze* sind rosenroth, theilweise ins Violette ziehend; ätzende Alkalien oder Schwefelammonium fällen daraus Oxydhydrat, einfach- oder zweifachkohlens. Alkalien rosenrothes kohlens. Didymoxyd, das im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich ist; kohlens. Baryt fällt auch in der Kälte das Didymoxyd allmälig vollständig;

oxals. Ammoniak fällt es vollständig aus neutraler Lösung, freie Oxalsäure fast vollständig, wenn nicht zu viel starke Säure überschüssig vorhanden ist. Schwefels. Alkalien fällen aus concentrirten Didymoxydlösungen sogleich, aus verdünnten nach einiger Zeit hell-rosenrothe, in Wasser wenig, in überschüssigem Fällungsmittel noch weniger lösliche schwefels. Doppelsalze; Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Didymoxydsalzen beim Kochen in Säuren wenig lösliche Niederschläge. — Das Didymoxyd färbt vor dem Löthrohr den Borax und das Phosphorsalz blafs rosenroth, das kohlens. Natron nicht. — Bei gelinderem Glühen von oxals., kohlens. oder salpeters. Didymoxyd entsteht rothbraunes *Didymhyperoxyd*, welches sich in verdünnten Säuren unter Freiwerden des überschüssigen Sauerstoffs (in Salzsäure unter Chlorentwickelung) leicht löst, durch kochendes Wasser langsam zu Oxydhydrat wird, Kohlensäure absorbirt und wie das Oxyd das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Es liefs sich nicht rein darstellen; die untersuchten Präparate enthielten kaum ¼ pC. Sauerstoff über den im Oxyd enthaltenen. Didym.

Didymoxysulfür Di_3O_2S bleibt nach dem Glühen von Didymoxyd mit überschüssigem kohlens. Natron und Schwefel, und Behandeln der Masse mit Wasser als ein graulichweifser Rückstand, der (vorher im leeren Raum getrocknet) beim Glühen in Wasserstoff Nichts an Gewicht verliert und in verdünnter Salzsäure sich unter schwacher Schwefelwasserstoffentwickelung löst. — *Schwefeldidym* DiS wurde erhalten durch Ueberleiten von Wasserstoffgas, das mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigt war, über glühendes Didymoxyd; es ist ein hell-bräunlichgrünes Pulver, das in Wasser sich nicht löst, befeuchtet nach Schwefelwasserstoff riecht, durch selbst sehr verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst wird, und auf Platinblech erhitzt zu Oxyd und basisch-schwefels. Salz verglimmt.

Aus der rosenrothen Lösung von Didymoxyd in Salzsäure krystallisirt gewässertes *Chlordidym* DiCl + 4 HO in

Didym. zerfliefslichen, auch in Alkohol leicht löslichen rosenrothen monoklinometrischen Krystallen ∞ P . 0 P . (P ∞); ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°, 0 P : ∞ P = 92°, (P ∞) : (P ∞) über 0 P = 67°. — Beim Abdampfen einer Lösung von Chlordidym zur Trockne entweicht stets Chlorwasserstoff; auch bei dem Trocknen und Schmelzen des Chlordidyms in einem Strom von Chlorwasserstoffgas und bei dem Schmelzen des mit Chlorammonium gemengten Chlordidyms bildet sich etwas Oxychlorid. Dieses bleibt beim Auflösen des zur Trockne gebrachten Chlordidyms in Wasser als weifser krystallinischer Rückstand, welcher im leeren Raum getrocknet noch Wasser enthält, das nicht bei 100°, aber beim Glühen entweicht. Die Analysen näherten sich zum Theil der Zusammensetzung DiCl, 2 DiO + 3 HO, ergaben aber einen wechselnden Ueberschufs von Didymoxyd. Beim Glühen an der Luft schien das Oxychlorid kein Chlor zu verlieren, bei längerem Verweilen an der Luft zog es etwas Kohlensäure an. — *Salpeters. Didymoxyd* löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist verdünnt rosenroth, concentrirt mehr violett; eine syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer zerfliefslichen krystallinischen Masse von wasserhaltigem Salz, das erst über 300° unter Schmelzen wasserfrei wird. Das wasserfreie Salz löst sich auch leicht in 96procentigem Alkohol, auch in einer Mischung desselben mit Aether, nicht in reinem Aether. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt wird es unter Entwickelung salpetriger Dämpfe taigig und erst zu einer weifsen porösen Masse, dann zu braunem Hyperoxyd. Das nur wenig zersetzte Salz hinterläfst beim Behandeln mit Wasser einen röthlichweifsen Rückstand, welcher keine salpetrige Säure enthält und bei 100° getrocknet der Zusammensetzung 4 DiO, NO_5 + 5 HO nahe entsprach, indefs doch vielleicht nur ein Gemenge eines basischen Salzes mit Oxydhydrat ist. — Phosphorsäure fällt aus salpeters. Didymoxyd bei Anwendung concentrirter Lösungen erst nach 1 bis 2 Stunden, beim Kochen

rascher, bei Zusatz von viel Wasser sogleich das meiste Didymoxyd als weifses pulveriges *phosphors. Didymoxyd*, welches unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren, und im leeren Raum getrocknet 3 DiO, PO_5 + 2 HO ist (das Wasser entweicht noch nicht bei 100°). — *Arsens. Didymoxyd* wird aus Didymoxydsalzen durch Arsensäure erst beim Kochen als pulverförmiger Niederschlag, durch neutrales arsens. Kali schon in der Kälte etwas gallertartig niedergeschlagen, und ist nach dem Trocknen rosenroth; im leeren Raum getrocknet ist es, nach beiden Arten dargestellt, 5 DiO, 2 AsO_5 + 2 HO, das Wasser entweicht erst beim Glühen. — Aus salpeters. Salz durch zweifach-kohlens. Ammoniak gefälltes *kohlens. Didymoxyd* ist rosenroth, im leeren Raum getrocknet DiO, CO_2 + 2 HO; bei 100° verliert es 1½ Aeq. Wasser und etwas Kohlensäure. — Beim Einwirken eines Stroms von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes (auch stark geglühtes) Didymoxyd wird dieses gelöst; die rosenrothe Lösung scheidet beim Erwärmen einen voluminösen Niederschlag aus, der sich beim Erkalten wieder auflöst, wenn nicht durch Kochen die überschüssige schweflige Säure ausgetrieben wird; im letztern Fall wird der Niederschlag pulverförmig und röthlichweifs. Das so dargestellte *schwefligs. Didymoxyd* ist, im leeren Raum getrocknet, DiO, SO_2 + 2 HO. — Die Zusammensetzung des krystallisirten *schwefels. Didymoxyds* (vgl. Jahresber. f. 1849, 264) fand Marignac jetzt = 3 (DiO, SO_3) + 8 HO; die des Salzes, welches sich beim Erhitzen und namentlich beim Kochen einer Lösung des vorhergehenden als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, = DiO, SO_3 + 2 HO. Er bestimmte die Abnahme der Löslichkeit des schwefels. Didyms mit der zunehmenden Temperatur, und fand, dafs in gesättigten Lösungen ungleich viel wasserfreies Salz (auf welches sich die folgenden Zahlen beziehen) auf 100 Wasser enthalten ist, je nachdem wasserfreies Salz (*A*) oder DiO, SO_3 + 2 HO (*B*) oder 3 (DiO, SO_3) + 8 HO (*C*) zur Darstellung der Lösung angewendet wurde.

Didym.

Didym.

	12°	18°	19°	25°	38°	40°	50°	100°
A	43,1	25,8	—	20,6	13,0	—	11,0	—
B	—	16,4	—	—	—	—	—	—
C	—	—	11,7	—	—	8,8	6,5	1,7

Das schwefels. Didymoxyd wird schon unter 200° wasserfrei, zersetzt sich dann bei dunkler Rothglühhitze nicht, wird aber bei heller Rothglühhitze allmälig zu 3 DiO, SO_3, einem weifsen, in Wasser unlöslichen Pulver. Aus der Lösung des schwefels. Didymoxyds fällt schwefels. Ammoniak, je nach der Concentration der Flüssigkeiten früher oder später, einen blafsrothen krystallinischen, in der 18fachen Menge Wasser löslichen Niederschlag 3 (DiO, SO_3) + NH_4O, SO_3 + 8 HO (6 HO entweichen bei 100°); schwefels. Natron fällt fast sogleich einen röthlichweifsen pulverigen, in dem 200fachen Gewicht Wasser löslichen Niederschlag, welcher 3 (DiO, SO_3) + NaO, SO_3 neben wechselnden (5 bis 10 pC. betragenden) Mengen Wasser enthält; schwefels. Kali fällt einen weifsen pulverigen, allmälig an Menge zunehmenden, körnig-krystallinisch und rosenfarbig werdenden, in dem 63fachen Gewicht Wasser löslichen Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Wasser der Formel 3 (DiO, SO_3) + KO, SO_3 + 2 HO entsprach, vor dem Auskochen weniger Didymoxyd enthielt; diese Doppelsalze sind in Lösungen des schwefels. Alkalis weniger löslich als in reinem Wasser. — *Oxals. Didymoxyd* scheidet sich aus neutralen Lösungen als blafs-röthlichweifses Pulver, bei dem Erkalten der salzs. oder salpeters. Lösung körnig-krystallinisch oder in kleinen rosenrothen Krystallen (rectangulären Prismen mit auf die Prismenkanten aufgesetzten Pyramidenflächen) ab; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren, lufttrocken DiO, C_2O_3 + 4 HO (3 HO entweichen bei 100°).

Alle Versuche, in den untersuchten Didymverbindungen noch die Anwesenheit eines andern Metalls nachzuweisen, waren vergeblich.

Aluminium. Thonerde.

W. Crum (1) hat Untersuchungen über verschiedene Thonerdeverbindungen angestellt. — Seiner Ansicht nach enthält die Flüssigkeit, welche durch Zersetzung von schwefels. Thonerde Al_2O_3, 3 SO_3 mittelst einfach-essigs. Bleioxyds erhalten wird, das Salz Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ neben 1 Aeq. freier Essigsäure; die Verbindung Al_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$ scheine nicht als eine eigenthümliche zu existiren. Bei raschem Abdampfen jener Flüssigkeit bei niedriger Temperatur — z. B. einer sehr dünnen Schichte Flüssigkeit unter 38° — erhielt Crum einen festen, in Wasser vollkommen löslichen Rückstand, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 38° der Formel Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ + 4 HO am nächsten kam. Ein unlösliches Salz mit demselben Verhältnifs zwischen Thonerde und Essigsäure bildet sich nach Crum, wenn eine Lösung, in welcher auf 1 Aeq. Thonerde 3 Aeq. Essigsäure enthalten sind und die 4 bis 5 pC. Thonerde enthält, einige Tage in der Kälte ruhig stehen bleibt, wo sich das unlösliche Salz als weifse Kruste unterscheidet; oder schneller beim Erhitzen einer solchen (selbst verdünnteren) Lösung, wo das unlösliche Salz als körniges Pulver niederfällt (es scheidet sich dann nach halbstündigem Kochen alle Thonerde mit 2 Aeq. Essigsäure aus, während 1 Aeq. Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt); die Zusammensetzung des bei 15° ausgeschiedenen Salzes entsprach der Formel Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ + 5 HO, die des beim Kochen ausgeschiedenen der Formel Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ + 2 HO. Entsprechende Verbindungen von Essigsäure und Eisenoxyd, welche auch bei gleicher Zusammensetzung solche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, liefsen sich nicht darstellen. — Die lösliche Verbindung von 1 Aeq. Thonerde mit 2 Aeq. Essigsäure wird beim Erwärmen zersetzt; wird eine verdünnte Lösung derselben mehrere Tage hindurch bei 100° erhalten, so scheint alle Essigsäure frei

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 216; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 156; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 390; Pharm. Centr. 1854, 221.

Thonerde. zu werden und die Thonerde in eine eigenthümliche Modification überzugehen, in welcher sie in Wasser löslich ist. Die während längerer Zeit erhitzte Lösung schmeckt nach Essigsäure und läfst beim Eindampfen den gröfsten Theil der Essigsäure entweichen, ohne dafs sich, wenn das Einkochen nicht zu lange fortgesetzt wird, Thonerde ausscheidet. Eine solche Lösung von Thonerde wird durch die Mineralsäuren und die meisten organischen Säuren, ferner durch die Alkalien, viele Neutralsalze und durch die Decocte von Farbhölzern zum Coaguliren gebracht; sie giebt mit Farbstoffen nicht die sonst für die Thonerde characteristischen undurchsichtigen Lack-Niederschläge, sondern durchscheinende gallertartige Niederschläge. Diese Modification der Thonerde ist unlöslich in den stärkeren Säuren, löslich in Essigsäure und in Wasser, wenn sie nicht durch die eben angeführten Reagentien zum Coaguliren gebracht und unlöslich gemacht worden war. Der feste Theil des Coagulums wird indefs bei längerer Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, namentlich bei dem Erhitzen, zu gewöhnlicher schwefels. Thonerde; er wird durch längere Einwirkung von Aetzkali zu dem gewöhnlichen Thonerdehydrat. Das lösliche Thonerdehydrat hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $Al_2O_3 + 2\ HO$. — Die unlösliche Modification der Verbindung von 1 Aeq. Thonerde mit 2 Aeq. Essigsäure wird bei längerem Digeriren mit einer grofsen Menge Wasser zu der löslichen Modification, welche letztere aber zu gleicher Zeit sich theilweise zu freier Essigsäure und der löslichen Modification der Thonerde zerlegt. — Den Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen einer gemischten Lösung von essigs. Thonerde und schwefels. Kali ausscheidet und der in kalter Essigsäure löslich ist, fand Crum nach dem Trocknen bei 38° der Formel $2\ Al_2O_3,\ SO_3 + 10\ HO$ entsprechend zusammengesetzt. — In dem Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen einer mit 1 Aeq. Chlornatrium versetzten wässerigen Lösung von 1 Aeq. Thonerde auf 3 Aeq. Essig-

säure als äufserst feines weifses Pulver abscheidet, fand Crum nach dem Trocknen bei 38° 44,66 pC. Thonerde, 21,96 Essigsäure, 5,51 Salzsäure, 25,90 Wasser neben 1,97 Chlornatrium.

Alaun. Loewel (1) fand bestätigt, dafs der cubische Kali- und Ammoniakalaun dieselbe Zusammensetzung haben, wie die octaëdrischen Krystalle dieser Salze; durch Auflösen durchsichtiger cubischer Krystalle in Wasser und freiwilliges Verdunsten wurde die ursprünglich angewendete Quantität in octaëdrischen Krystallen wieder erhalten, ohne dafs sich ein basisches Salz dabei abschied.

Zirkonium. Zirkonerde. Sjögren hat die bei der Analyse des Katapleïits (2) erhaltene, zuerst als Zirkonerde bezeichnete Erde später (3) als von der Zirkonerde verschieden betrachtet, weil erstere das spec. Gew. 5,5 habe (Zirkonerde nach Berzelius 4,3), auch durch Ferrocyaneisen gefällt, von überschüssiger Oxalsäure leicht gelöst werde und mit oxals. Ammoniak ein leicht lösliches Doppelsalz gebe, dessen saure Lösung weder durch Oxalsäure noch durch oxals. Ammoniak gefällt werde; namentlich das Verhalten zu Oxalsäure unterscheide diese Erde von der Zirkonerde. — Berlin (4) fand hingegen, dafs, den gewöhnlichen Angaben entgegen, die Zirkonerde aus dem Katapleïit wie aus Zirkonen von den verschiedensten Fundorten durch überschüssige Oxalsäure leicht gelöst wird, namentlich in der Wärme. Der in einer Lösung von Chlorzirkonium durch nicht überschüssige Oxalsäure hervorgebrachte Niederschlag ist weifs, etwas schleimig und schwierig auszuwaschen, bei 100° getrocknet Zr_2O_3, $2\ C_2O_3 + HO$; er löst sich nur wenig in Wasser, leicht in oxals. Ammoniak. Das durch Ammoniak niedergeschlagene Zirkonerdehydrat zieht im feuchten Zustand etwas Kohlensäure aus der Luft an. Wird Zirkonerde mit kohlens.

(1) Compt. rend. XXXVI, 595; Instit. 1853, 105; J. pr. Chem. LIX, 152. Reinsch's Bemerkungen über cubischen Alaun vgl. Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 134. — (2) Jahresber. f. 1850, 738 f. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 465; J. pr. Chem. LV, 298. — (4) J. pr. Ch. LVIII, 145.

Zirkonerde. Natron geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Salzsäure behandelt, so löst sich nur wenig Zirkonerde auf; Berlin benutzt dieses Verhalten zur Reinigung der Zirkonerde von Thonerde und Eisenoxyd, schmilzt die mit der 4- bis 5fachen Menge kohlens. Natron innig gemischte unreine Zirkonerde bei halbstündiger Weifsglühhitze, behandelt das Product mit Salzsäure, schmilzt die rückständige reine Zirkonerde mit saurem schwefels. Natron und fällt sie aus der wässerigen Lösung dieser Masse mit Ammoniak. Berlin fand das spec. Gew. der Erde aus Katapleiït und das der Erde aus Zirkonen von Frederikswärn gleich, = 4,9. Durch fractionirte Fällung von Chlorzirkonium mit Oxalsäure hoffte Berlin die Zirkonerde in die von Svanberg (1) angegebenen verschiedenen Erden zerlegen zu können, aber das gefällte oxals. Salz zeigte — mochte der Ausgangspunkt zur Darstellung der Zirkonerde Katapleiït oder Zirkon von Frederikswärn gewesen sein — stets nahezu gleichen Oxydgehalt, der oben angeführten Formel entsprechend.

Silicium. Kieselerde. Fremy (2) fand für das Kieselerdehydrat, welches bei dem Verdunsten der durch Zersetzen des Schwefelsiliciums mit Wasser dargestellten Lösung im luftleeren Raume erhalten war, die Zusammensetzung SiO_3, HO (unter nicht genauer erkannten Umständen wurde es zu 2 SiO_3, HO), und dieselbe Zusammensetzung für aus der Lösung von kiesels. Alkali durch Kohlensäure gefälltes oder aus Fluorsilicium durch Wasser abgeschiedenes Kieselerdehydrat nach dem Trocknen im leeren Raume. Alle Kieselerdehydrate werden nach Fremy durch die Einwirkung starken Essenfeuers zu krystallinischer, selbst in concentrirter Kalilösung unlöslicher Kieselerde. Bei dem gleichzeitigen Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff- und Wasser-

(1) Berzelius Jahresber. XXV, 149. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 317. 335; vgl. die früheren Resultate Doveri's (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 400) und J. Fuchs (Jahresber. f. 1852, 369).

dampf über Kügelchen aus Kohle und Kieselerde (vgl. S. 327) entstand wasserfreie krystallinische Kieselerde, die aber doch in Kalilösung löslich war. Kieselerde.

H. Kühn (1) erhielt durch Uebersättigen einer Lösung von Wasserglas, die bis zu einem Gehalt von höchstens 3 pC. Kieselerde verdünnt war, mit Salzsäure von 1,10 bis 1,13 spec. Gew., behutsamem Zusatz der Lösung von kiesels. Alkali, bis schwaches Opalisiren eintrat, und nachheriges schwaches Erwärmen eine äufserst lockere Kieselgallerte, die nach raschem Auswaschen mit kaltem Wasser sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser zu lösen schien. Er giebt an, auf diese Art Lösungen mit 6 pC. und mehr Kieselerde erhalten zu haben, die durch Concentriren über Schwefelsäure bis auf 10 pC. und mehr Kieselerdegehalt gebracht werden können; die Lösungen zeigten sich neutral gegen Lackmus, etwas adstringirend schmeckend, und gaben auf Zusatz von Alkohol oder Schwefelsäure oder beim Gefrieren eine Ausscheidung von in Wasser unlöslicher Kieselerde; bei fortgesetztem langsamem Verdunsten liefsen sie zuletzt einen sehr leichten opalartigen Rückstand. Kühn betrachtet es indefs als wahrscheinlich, dafs in jenen s. g. Lösungen die Kieselerde sich in einem Mittelzustand zwischen Suspendirt- und Gelöstsein befinde.

Mit Beziehung auf die Angaben von Verdeil und Risler (2), mehrere für sich in Wasser unlösliche Substanzen des Ackerbodens, namentlich Kieselerde, werden bei Mitwirkung zuckerartiger Substanzen in erheblicher Menge in Wasser löslich, hat Petzholdt (3) untersucht, ob wirklich der Zucker die Kieselerde in Wasser löslich macht. Versuche, die mit krystallisirter und mit geglühter amorpher Kieselerde angestellt wurden, zeigten, dafs diefs nicht der Fall ist.

(1) J. pr. Chem. LIX, 1; Dingl. pol. J. CXXVIII, 440. — (2) Jahresber. f. 1852, 786 f. — (3) J. pr. Chem. LX, 368; Dingl. pol. J. CXXX, 418.

Titan. Phosphortitan.

H. Rose (1) hatte von der amorphen braunen Verbindung des Titanchlorids mit Phosphorwasserstoff angegeben, sie hinterlasse bei der Sublimation einen dünnen kupferfarbenen Ueberzug von metallischem Titan. Da der auf gleiche Weise aus der analogen Ammoniakverbindung entstehende kupferfarbene Körper als Stickstofftitan erkannt worden ist (2), vermuthete Wöhler (3), jener Ueberzug könne Phosphortitan sein. Wöhler theilt das Resultat eines von Easter angestellten Versuchs mit, wo die Verbindung von Titanchlorid und Phosphorwasserstoff gleich nach ihrer Bildung dampfförmig mit Phosphorwasserstoffgas durch ein glühendes Glasrohr getrieben wurde; es schied sich hierbei kein kupferfarbener Körper ab, sondern das Glas bedeckte sich mit einer sehr dünnen Lage von grauem, halb metallisch glänzendem Phosphortitan, welches mit blendendem Glanze auf schmelzendem Salpeter oder chlors. Kali verbrannte, übrigens nicht in einer zur quantitativen Analyse hinreichenden Menge erhalten wurde. — Durch Glühen eines Gemenges von Titansäure, Phosphorsäure und Kohle im Kohlentiegel bei Nickelschmelzhitze liefs sich dieses Phosphortitan nicht erhalten.

Tantal.

H. Rose (4) theilt nach Weber's Erfahrungen zur Darstellung von Tantalchlorid folgendes Verfahren mit, als die nothwendigen Vorsichtsmafsregeln zur Gewinnung eines ganz reinen Präparats einschliefsend. Zur Reinigung der Tantalsäure von kleinen Mengen Wolframsäure und Zinnoxyd wird sie am besten mit einem Gemenge von kohlens. Natron und Schwefel geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, das Ungelöste mit verdünntem Schwefelammonium gut ausgewaschen; die bis auf einen Gehalt an Natron reine Tantalsäure läfst sich von diesem am besten durch Schmelzen mit zweifach-schwefels. Kali befreien.

(1) Pogg. Ann. XXIV, 141. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 267. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 375; Chem. Gaz. 1853, 427. — (4) Pogg. Ann. XC, 456; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 245.

Die Tantalsäure wird mit Stärkmehl oder besser Zucker gemengt, die nach vollständigem Verkohlen bei abgehaltener Luft rückbleibende Masse glühend in eine nicht zu enge Glasröhre gebracht und durch einen Strom von getrockneter Kohlensäure bei Glühhitze alle Feuchtigkeit ausgetrieben; hierauf läfst man unter fortdauerndem Durchleiten von Kohlensäure erkalten, bringt statt des Kohlensäureapparats einen Chlorapparat an, läfst die Kohlensäure und atmosphärische Luft durch Chlorgas vollständig verdrängen, und erhitzt dann erst. Das sublimirende Tantalchlorid ist rein gelb (rothe Farbe würde Gehalt an Wolframchlorid anzeigen; Zinnchlorid bildet schon vor dem Sublimiren des Tantalchlorids Tropfen von meist gelblicher Farbe); man darf das Sublimat nicht erhitzen, so lange die Bildung von Tantalchlorid und damit von Kohlenoxyd noch fortdauert, weil sonst durch Einwirkung des letztern etwas Tantalsäure gebildet wird, die beim Verflüchtigen des Tantalchlorids zurückbleibt; wenn die Bildung von Tantalchlorid beendigt und nur noch Chlor in der Röhre enthalten ist, läfst sich das Tantalchlorid ohne Rückstand verflüchtigen. Tantal.

Hinsichtlich der in den Columbiten vorkommenden, von Rose früher (1) als Pelopsäure und Niobsäure unterschiedenen, der Tantalsäure in vielen Beziehungen ähnlichen Säuren fand Rose (2) einen unerwarteten Zusammenhang. Die Trennung der beiden Säuren hatte er früher durch Umwandlung derselben in Chloride durch Mengen mit Kohle und Glühen in einem Strom von Chlorgas zu erreichen gesucht, wo sich das gelbe Pelopchlorid leichter verflüchtigt, als das weifse Niobchlorid, möglichstes Trennen dieser Chloride, Umwandlung jedes derselben in Säure und öfteres Wiederholen dieser Operationen. Er fand nun, dafs Niobium und Pelopium.

(1) Pogg. Ann. LXIX, 115; Berzelius' Jahresber. XXVII, 94. — (2) Pogg. Ann. XC, 456; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 604; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 245; J. pr. Chem. LX, 468; Pharm. Centr. 1854, 11; Instit. 1854, 16.

Niobium und Pelopium.

auch bei Anwendung möglichst reiner Niob- oder Pelopsäure fast immer die beiden Chloride erhalten werden, und es ergab sich zuletzt, dafs reine Niobsäure nur das als Pelopchlorid bezeichnete gelbe Chlorid giebt, wenn dieselbe 1) mit sehr viel Kohle (der 3 bis 4fachen Menge) gemengt ist, 2) alle Feuchtigkeit durch Glühen des Gemenges in einem Strom von trockener Kohlensäure ausgetrieben wurde, 3) die Kohlensäure nach dem Erkalten des Gemenges in diesem Gase durch einen sehr raschen Strom von Chlorgas, welches vollkommen frei von atmosphärischer Luft war, ausgetrieben wurde, und 4) sehr geringe Erhitzung angewendet wird, nachdem alle Theile des Apparats mit Chlorgas bis zur intensiv gelblichgrünen Färbung angefüllt waren. Das so erhaltene gelbe Chlorid war nach Beendigung der Operation und vollständigem Austreiben des Kohlenoxyds (welches auf es wie auf das Tantalchlorid einwirkt, vgl. S. 353) vollständig flüchtig. Dasselbe gelbe Chlorid wurde unter Befolgung aller genannter Vorsichtsmafsregeln aus reiner Niobsäure, reiner Pelopsäure oder der unmittelbar aus Columbit abgeschiedenen Säure erhalten; bei Anwendung von weniger Kohle oder gleich anfangs angewendeter stärkerer Erhitzung bildete sich immer aufser dem gelben auch weifses Chlorid.

Rose betrachtet hiernach die als Pelopsäure und als Niobsäure bezeichneten Säuren als Sauerstoffverbindungen desselben Metalls; sie sind indefs nicht etwa isomere Säuren, denn das gelbe Chlorid enthält etwas mehr Chlor, als das weifse, und die s. g. Pelopsäure mufs also etwas mehr Sauerstoff enthalten, als die s. g. Niobsäure. Eine Umwandlung der Niobsäure in Pelopsäure durch oxydirende Mittel gelang nicht; eine theilweise Reduction der letztern scheine durch einige reducirende Agentien möglich zu sein. Ueber die Gehalte der beiden Säuren an Sauerstoff giebt Rose noch nichts Genaueres an; er bemerkt nur, dafs das Sauerstoffverhältnifs in beiden ein sehr anomales zu sein scheine. Er bezeichnet das in beiden Säuren enthaltene

Metall als Niobium, und als Niobsäure die sauerstoffreichere, dem gelben Chlorid entsprechende, bis jetzt als Pelopsäure bezeichnete Säure. Die bisher als Niobsäure unterschiedene läfst er noch unbenannt; die Bezeichnung niobige Säure hält er dafür nicht passend.

Aus einer Lösung des gelben Niederschlags, welcher durch Phosphorsäure oder phosphors. Salze aus der salzs. Lösung von molybdäns. Ammoniak oder durch Säuren aus phosphorsäurehaltiger Lösung von molybdäns. Ammoniak gefällt wird, in Aetzammoniak scheiden sich nach Zenker (1) beim langsamen Verdunsten zuerst Krystalle eines Doppelsalzes, dann solche von molybdäns. Ammoniak aus. Die Krystalle des Doppelsalzes sind selten einfach und dann glasglänzende Nadeln, meistens zu seideglänzenden fächer- oder garbenförmigen Aggregaten vereinigt; ihre wässerige Lösung reagirt sauer und verliert bei gelinder Erwärmung allmälig, beim Kochen rascher Ammoniak unter Ausscheidung eines weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlags. Die Krystalle sind trocken luftbeständig; feucht zersetzen sie sich an der Luft, theilweise unter Bildung eines unlöslichen weifsen pulverigen Körpers; mit Salzsäure oder Salpetersäure geben die Krystalle und ihre Lösung ein gelbes Pulver. Die Krystalle sind nach Zenker $(2\ NH_4O,\ 5\ MoO_3 + 5\ HO) + (NH_4O,\ PO_5 + 2\ HO)$; als den einen näheren Bestandtheil betrachtet er das von Svanberg und Struve (2) beschriebene $^5/_2$fachsaure molybdäns. Ammoniak. Dasselbe Doppelsalz krystallisirt zuerst aus der langsam verdunstenden Lösung von krystallisirtem molybdäns. Ammoniak und einer kleinen Menge phosphors. Ammoniak. — Eine zur Syrupdicke eingedampfte salzs. Lösung von Molybdänsäure und wenig Phosphorsäure wurde bei dem Sättigen mit Kali zu einem

Molybdän. Molybdäns. Salze.

(1) J. pr. Chem. LVIII, 257; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 25; Pharm. Centr. 1853, 420. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411; vgl. Jahresber. f. 1852, 375.

Molybdäns. Salze.

Magma von Krystallschuppen, welche umkrystallisirt grofse farblose glasglänzende, luftbeständige, anscheinend monoklinometrische Krystalle gaben, die, wie auch die sauer reagirende wässerige Lösung, mit Salpetersäure oder Salzsäure gelbe Fällung gaben und beim Erhitzen unter Wasserverlust zu einem heifs gelblichen, kalt farblosen und rissigen Glas schmolzen. Die Analyse derselben entsprach am nächsten der Formel 3 (KO, 3 MoO_3 + 3 HO) + (KO, PO_5 + 2 HO) + 6 HO.

Zenker hat ferner einige Mittheilungen über molybdäns. Natron gemacht (1). Wird einer Lösung von Molybdänsäure in kohlens. oder caustischem Natron nur so lange Salpetersäure zugesetzt, als der entstehende weifse voluminöse Niederschlag beim Umrühren sich wieder löst, und nicht länger, als bis die Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat, so bilden sich dann darin grofse farblose glasglänzende, monoklinometrische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen $(\infty P \infty) . \infty P \infty . 0 P . + P . - P$ (Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 1,034 : 0,494, Winkel der beiden ersteren 76°35′; $+P : \infty P \infty$ = 118°30′; $+P : +P$ = 63°32′). Das Salz verwittert bei wenig erhöhter Temperatur, es löst sich leicht in heifsem Wasser; die sauer reagirende Lösung giebt auf Zusatz von Säure einen weifsen voluminösen Niederschlag. Die Krystalle schmelzen leicht im Krystallwasser; die rückständige Masse schmilzt stärker erhitzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die ausgezeichnet krystallinisch erstarrt. Zenker nimmt für die Krystalle die Formel 4 NaO, 9 MoO_3 + 28 HO an, und den Wasserverlust bei 100° = 26 HO. — Eine mit überschüssigem Aetznatron versetzte und zu Syrupdicke abgedampfte Lösung des vorhergehenden Salzes wird zu einem Magma perlmutterglänzender Blättchen, die sich sehr leicht

(1) J. pr. Chem. LVIII, 486; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 252. Vgl. Svanberg's u. Struve's zumTheil abweichende Angaben im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 410.

in kaltem Wasser lösen, alkalisch reagiren, beim Erhitzen eine unbestimmte Menge Wasser verlieren und dann ziemlich schwer schmelzen. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer weifsen, trüben, nicht krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Masse, deren Natrongehalt der Formel NaO, MoO_3 entsprach.

Chrom.

Wildenstein (1) bestimmte das Aequivalentgewicht des Chroms durch die Ermittelung, wie viel chroms. Baryt bei Zersetzung einer bekannten Menge Chlorbaryum durch einfach-chroms. Kali entsteht. In 32 Versuchen wurde das 100 Th. chroms. Baryt entsprechende Gewicht Chlorbaryum = 81,52 bis 81,87, im Mittel = 81,70 gefunden, entsprechend 60,127 Baryt, und das Aequivalentgewicht des Chroms berechnet sich hieraus (das des Baryts = 76,54 vorausgesetzt) zu 26,76.

Chromoxyd.

J. E. Ashby (2) hat Versuche beschrieben über die Einleitung der Verbrennung flüchtiger Körper durch Chromoxyd, welches auf einem Drahtgewebe fein zertheilt (durch Einwirkung der Dämpfe von Weingeist oder auch von Ammoniak auf krystallisirte Chromsäure dargestellt) und erhitzt den Dämpfen der flüchtigen Substanzen dargeboten wird. Alkohol, Aether, Holzgeist, flüchtige Oele, Ammoniak (aus starker Ammoniakflüssigkeit verdampfend), Wasserstoff u. a. zeigten so anhaltende Glüh- und Verbrennungserscheinungen.

Chroms. Salze.

Der Niederschlag von einfach-chroms. Baryt aus neutralen Barytsalzen durch einfach-chroms. Kali löst sich in Chromsäure oder bei theilweiser Zersetzung durch Schwefelsäure und wird beim Verdünnen der Lösung nur zum Theil wieder ausgeschieden; der gelöst gebliebene Theil giebt nach Bahr (3) mit Chromsäure ein in gelbbraunen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes saures Salz

(1) J. pr. Chem. LIX, 27; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 251; Pharm. Centr. 1853, 578. — (2) Phil. Mag. [4] VI; 77; J. pr. Chem. LIX, 506. — (3) Aus Oefvers. af Akad Förhandl. 1852, 155 in J. pr. Chem. LX, 60.

Chroms. Salze. $BaO, 2 CrO_3 + 2 HO$, welches sich in Wasser langsam unter Abscheidung von einfach-saurem Salz zersetzt. Bei dem Verdunsten im leeren Raume krystallisire nach Ausscheidung des neutralen Salzes erst etwas zweifach-chroms. Baryt, dann ein saures Salz in Verbindung mit chroms. Kali, $2 (BaO, 3 CrO_3 + HO) + KO, 3 CrO_3 + HO$. — Nach der Mischung von neutralem Chlorcalcium mit einfach-chroms. Kali scheide sich beim langsamen Verdunsten ein körniges, schön hochgelbes, in vielem Wasser lösliches, beim Erhitzen decrepitirendes Salz aus, $5 (CaO, CrO_3) + KO, CrO_3$. Reiner chroms. Kalk lasse sich nur durch Behandlung von kohlens. Kalk mit Chromsäure erhalten. Saurer chroms. Kalk, durch Lösen des neutralen Salzes in Chromsäure und Verdunsten im Exsiccator dargestellt, bilde deliquescirende rothe Krystalle $CaO, 2 CrO_3 + 3 HO$.

Vanadium. Im Bohnerz von Eschwege (vgl. den Bericht über Mineralogie) fand A. Müller (1) 0,1 pC. Vanadinsäure.

Mangan. Manganoxydulsalze. Nach Gorgeu (2) kommt den löslichen Manganoxydulsalzen im krystallisirten oder gelösten Zustande rosenrothe Färbung wesentlich zu, und farblose Lösungen solcher Salze seien unrein (die Lösung des schwefels. Salzes erscheine farblos, wenn sie etwa 8 Nickel auf 1000 Mangan oder 40 Eisen auf 100 Mangan enthalte, und sehr schwach violett, wenn sie 1 Kupfer auf 100 Mangan enthalte); auch die im amorphen Zustand weifs erscheinenden unlöslichen Manganoxydulsalze zeigen nach ihm, wenn krystallisirt dargestellt, die rosenrothe Färbung.

Uebermangansäure. Wöhler (3) theilt mit, dafs beim Uebergiefsen einer etwas gröfseren Menge von krystallisirtem übermangans. Kali mit vollkommen concentrirter Schwefelsäure das Salz unter starker Wärmeentwickelung zersetzt wird, indem rothe Flammen aus der Masse hervorbrechen, Sauerstoff

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; J. pr. Chem. LX, 63. — (2) Compt. rend. XXXVI, 861; Instit. 1853, 162; J. pr. Chem. LIX, 325; Pharm. Centr. 1853, 383; Chem. Gaz. 1853, 248. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 373; Pharm. Centr. 1854, 32.

frei wird und Manganoxyd sich in spinnewebartigen dunkelbraunen Fäden und Flocken ausscheidet; er betrachtet das Auftreten von Flammen als einen Beweis, dafs die Uebermangansäure bei der Temperatur, die bei diesem Vorgang hervorgebracht wird, gasförmig ist.

Phosphormangan.

Wöhler (1) hat ferner die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Merkel unter seiner Leitung über Phosphormangan angestellt hat. Wenn ein inniges Gemenge von 10 Th. reinem geglühtem Braunstein, 10 Th. weifsgebrannten Knochen, 5 Th. weifsem Quarzsand und 3 Th. geglühtem Kienrufs in einem verklebten hessischen Tiegel etwa 1 Stunde lang einer Hitze, bei welcher Roheisen schmilzt, ausgesetzt wird, findet man nach dem Erkalten unter einer braunen durchsichtigen Schlacke einen wohlgeflossenen Regulus von Phosphormangan, welcher die Farbe von grauem Roheisen hat, sehr spröde und sehr krystallinisch ist, an der Oberfläche gewöhnlich aus einer Verwebung von Krystallnadeln besteht und im Innern zuweilen Höhlungen mit isolirten glänzenden Krystallen von unbestimmter Form zeigt. Dieses Phosphormangan hat das spec. Gew. 5,951; es ist luftbeständig, gepulvert an der Luft erhitzt verglimmt es, und mit Salpeter bis zum Glühen erhitzt verbrennt es mit intensiver Lichtentwickelung. Durch Salzsäure wird es theilweise gelöst, unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; ein Phosphormangan, welches im Ganzen die Zusammensetzung Mn_3P zeigte, hinterliefs dabei 65,5 pC. unlöslichen Rückstand und wird von Wöhler als ein Gemenge von Mn_3P und Mn_7P betrachtet, welche letztere Verbindung der Einwirkung der Salzsäure widerstehe; bei anderen Reductionsversuchen dargestelltes Phosphormangan ergab wechselnde Mengen unlöslichen Rückstands. — Ein ähnliches geschmolzenes Phosphormangan wurde erhalten durch starkes Glühen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 371; J. pr. Chem. LX, 184; Pharm. Centr. 1853, 943.

eines Gemenges von 10 Th. geglühtem phosphors. Manganoxydul, 3 Th. geglühtem Kienrufs und 2 Th. calcinirtem Borax im Kohlentiegel.

Arsen. Arsenige Säure.

Brame (1) hat Einiges über die Einwirkung von Joddampf auf die amorphe und die krystallinische arsenige Säure mitgetheilt, ohne indefs seinen früheren Angaben (2) etwas Neues hinzuzufügen. Er hat dann noch angegeben (3), dafs die braune Färbung der amorphen arsenigen Säure durch Joddampf nicht etwa auf einem Schwefelgehalt der von ihm untersuchten Sorten der ersteren beruhte.

Nach A. Girard (4) lösen sich die arsenigs. Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Eisenoxyd frisch gefällt leicht in Ammoniak, ohne indefs damit bestimmte Verbindungen zu bilden. Die farblose Lösung von frisch gefälltem arsenigs. Silberoxyd in Ammoniak giebt, mit etwas Alkohol versetzt, nach einigen Tagen weifse durchsichtige quadratische Tafeln 2 AgO, $AsO_3 + 4\ NH_3$, welche in Wasser und in Alkohol unlöslich sind, sich bei 100° nicht verändern, an der Luft unter Ammoniakverlust gelb und zuletzt schwarz werden. Arsenigs. Kupferoxyd löst sich in Ammoniak leicht zu himmelblauer Flüssigkeit, die mit etwas Alkohol versetzt beim freiwilligen Verdunsten an freier Luft kleine blaue, in Wasser unlösliche, an der Luft sich nicht verändernde schief-rhombische Prismen der durch Damour (5) schon früher erhaltenen Verbindung 3 CuO, $AsO_5 + 3\ NH_3 + 4\ HO$) giebt; nach Girard's Ansicht giebt das Kupferoxyd bei dieser Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure erst Sauerstoff an erstere ab, welcher dann wieder aus der Luft ersetzt wird.

Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatrium.

Die Krystalle des Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatriums, 3 NaS, $AsS_5 + 15\ HO$, sind nach Rammels-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 221. — (2) Jahresber. f. 1851, 354. — (3) Compt. rend. XXXVII, 90. — (4) Compt. rend. XXXVI, 793; Instit. 1853, 146; J. pr. Chem. LIX, 404; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 249; Chem. Gaz. 1853, 229. — (5) Berzelius' Jahresber. XXVII, 181.

berg (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty$. $(\infty P \infty) . + P . - P . 0 P . (2 P \infty) . + P \infty$; Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,7620 : 0,5931, Winkel der beiden letzteren Axen = 59°22′; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 113°30′, $(2 P \infty) : (2 P \infty)$ = 88°50′, $0 P : \infty P$ = 115°13′.

Antimon. Schwefelantimon.

H. Rose (2) hat bei einer Untersuchung der isomerischen Modificationen des Schwefelantimons die von Fuchs (3) gemachten Wahrnehmungen bestätigt und erweitert. Das spec. Gew. des durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile und langsames Abkühlen bereiteten schwarzen krystallinischen Schwefelantimons fand er = 4,614, nach Umwandlung in sehr feines Pulver = 4,641 bei 16°; diese Modification giebt ein schwarzes Pulver, sie leitet die Electricität. — Die rothe amorphe Modification erhielt Rose nach dem von Fuchs angegebenen Verfahren — Schmelzen der schwarzen Modification in einem dünnen Glase und möglichst rasches Eintauchen desselben in kaltes Wasser — nur einmal in gröfserer Menge; es entstand so ein aufschwimmendes rothbraunes Pulver und grobkörniges schwarzes Pulver; das letztere zeigte beim weiteren Pulvern mit zunehmender Feinheit immer deutlichere rothe Färbung und 4,28 spec. Gew. Ungeachtet sich beim Eintauchen des geschmolzenen Schwefelantimons in Wasser ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelte, zeigte sich die so dargestellte amorphe Modification doch oxydfrei. Die letztere Modification leitet nicht die Electricität. Eingiefsen von geschmolzenem Schwefelantimon in dünnem Strahl in Wasser gab ein Product, dessen Pulver schwarz war; beim Schmelzen von krystallinischem Schwefelantimon in einem raschen Strom von Kohlensäure bildet sich ein geringer zinnoberrother Sublimat von amorphem Schwefel-

(1) Pogg. Ann. XC, 40. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 122; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 241; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 255; J. pr. Chem. LIX, 330; Pharm. Centr. 1853, 382; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 100; Instit. 1853, 315. — (3) Pogg. Ann. XXXI, 578.

Schwefelantimon. antimon. Die rothe amorphe Modification geht bei 200° in die schwarze krystallinische über, auch durch den Einflufs einiger Säuren. Concentrirte Salzsäure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte allmälig; verdünnte Salzsäure beim Kochen; verdünnte Schwefelsäure beim Kochen langsam und unvollständig; concentrirte Schwefelsäure, die schon in der Kälte mit Schwefelantimon schweflige Säure entwickelt, nicht; Weinsäure oder Weinstein selbst bei längerem Kochen nicht. — Das aus Antimonoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff gefällte orangefarbene amorphe Schwefelantimon hält selbst bei 190° noch etwas Wasser (0,61 pC.) zurück; es ergab das spec. Gew. 4,421; bei 200° wird es wasserfrei und geht es in die schwarze krystallinische Modification über. Auch durch Säuren, namentlich Salzsäure, erleidet es diese Umwandlung, doch etwas schwieriger, als das durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen bereitete rothe Schwefelantimon; Kochen mit Weinstein oder Weinsäure bewirkt die Umwandlung nicht.

H. Rose zeigt ferner (1), dafs auch die Beschaffenheit und Farbe der aus Schwefelantimon und Antimonoxyd zusammengeschmolzenen Massen (des sog. *vitrum antimonii*) wesentlich von dem schnelleren oder langsameren Erkalten abhängen. — Durch Zusammenschmelzen von wenig Oxyd und viel Schwefelantimon wird eine schwarze Verbindung erhalten, welche — in nicht allzu dünne Platten ausgegossen — innen krystallinisch, aufsen glasartig erstarrt; die glasartigen Partieen geben auf unglasirtem Porcellan einen rothen Strich und leiten nicht die Electricität, die krystallinischen geben einen schwarzen Strich und sind Leiter der Electricität. — Die Verbindung aus mehr Oxyd und weniger Schwefelantimon läfst sich durch äufserst langsames Erkalten der geschmolzenen Masse noch krystallinisch

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 316; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 250; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 259; Pharm. Centr. 1853, 889; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 106; Instit. 1853, 316.

erhalten, ist dann grauschwarz, auf Porcellan einen in's Röthliche stechenden Strich gebend, und ein Halbleiter der Electricität; rasch erkaltet ist diese Verbindung glasartig und röthlich, auf Porcellan einen rothen Strich gebend, ein Nichtleiter der Electricität. Beim Erstarren auf Porcellan gegossener Tropfen ist das Aeufsere glasartig, das Innere krystallinisch. Vollkommen glasartig wird diese wie die vorhergehende Verbindung durch Schmelzen und nachheriges Ausgiefsen in kaltes Wasser erhalten. Schwefelantimon.

A. Löwe (1) macht folgenden, auf wiederholte Versuche gestützten Vorschlag zur Bearbeitung der Siebenbürger tellurhaltigen Golderze, um neben dem edlen Metall auch das Tellur im Grofsen zu gewinnen. Der Erzschlich wird zur Entfernung der kohlens. Salze mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und zuletzt damit gekocht, so lange noch schweflige Säure mit fortgeht; die zersetzte Masse wird in mit Salzsäure versetztes Wasser eingetragen, nach dem Klären die Flüssigkeit vom Bodensatz (schwefels. Bleioxyd, Gold und Quarz) abgezogen, letzterer zum Regulus geschmolzen und auf den Goldgehalt verarbeitet, aus der Flüssigkeit des Tellur durch Zink gefällt (2), ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. — Das spec. Gew. von im Wasserstoffgasstrome destillirtem und geschmolzenem Tellur fand Löwe = 6,180. Tellur.

Versuche über die Wirkung des Tellurs auf den lebenden Organismus, namentlich wenn es demselben in Form von telluriger Säure oder tellurigs. Kali gereicht wird, hat K. Hansen (3) beschrieben. Wir heben hier nur hervor, dafs bei Menschen wiederholte Gaben von 0,05 bis 0,08 Grm. saurem tellurigs. Kali die Gesundheit nicht in erheb-

(1) Wien. Acad. Ber. X, 727; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 163; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 231. — (2) Das so gefällte Tellur enthielt Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei; Löwe selbst erkennt die Fällung mittelst schwefliger Säure als vorzüglicher. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 208; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 51; J. pharm. [3] XXIV, 238.

licher Weise störten; stets zeigte sich, dafs alsbald nach dem Einführen von telluriger Säure oder tellurigs. Kali in den Organismus der Athem starken knoblauchartigen Geruch annahm und lange behielt.

Wismuth. Wismuthoxydul. R. Schneider (1) hat die früheren Versuche zur Darstellung des Wismuthoxyduls BiO_2 discutirt und eigene Versuche über dasselbe mitgetheilt. — Beim Erhitzen von weins. Wismuthoxydsalzen oder Doppelsalzen in einem Strom von Wasserstoffgas auf 150 bis 200° scheint sich Wismuthoxydul nur vorübergehend zu bilden, während unter tiefer greifender Zersetzung der Salze das Wismuthoxyd theilweise zu metallischem Wismuth reducirt wird. Beim Erhitzen von schwefels. Wismuthoxyd-Kali im Wasserstoffstrome etwas über 300° wird aufser Wasser und Schwefelsäure etwas schweflige Säure ausgegeben, und ein schwarzer Rückstand erhalten, der neben vielem Wismuthoxydul etwas Schwefelwismuth enthält. Bei dem Erhitzen einer Lösung von weins. Wismuthoxyd in Kali mit Traubenzucker wird das Wismuthoxyd direct zu Metall reducirt. — Aus einer Mischung heifser concentrirter Lösungen von salpeters. Wismuthoxyd und Weinsäure scheiden sich nach dem Erkalten kleine glänzende Krystalle von *weins. Wismuthoxyd* aus, nach Schneider BiO_3, 3 $C_4H_2O_5$ + 6 HO (5 HO entweichen bei 100°, das sechste Aeq. Wasser bei 160°; über 160° zersetzt sich das Salz); wird dasselbe mit heifsem Wasser übergossen und Kali in kleinen Quantitäten zugesetzt, so tritt anfangs weifse Trübung ein und auf Zusatz von mehr Kali entsteht eine klare Lösung, die durch Mischen mit mehr Wasser oder Kali nicht getrübt wird. Bei der Einwirkung einer solchen Lösung von weins. Wismuthoxyd-Kali auf eine ähnlich bereitete von weins. Zinnoxydul-Kali (vgl. bei Zinn) entstehen, je nach der Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen,

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 45; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 260; J. pr. Chem. LVIII, 327.

braune Doppelverbindungen von Wismuthoxydul, Zinnoxyd und Weinsäure, die in einem geringen Ueberschufs von Kali bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser zu dunkelbraunen Flüssigkeiten löslich sind. Aus diesen Verbindungen läfst sich das Wismuthoxydul nicht durch directe Behandlung mit concentrirtem Kali abscheiden. Durch Zusatz gewisser Salze (kohlens. oder schwefels. Natron, Chlornatrium) zu den schwach alkalischen Lösungen dieser Doppelverbindungen werden braune Verbindungen von Zinnoxyd und Wismuthoxydul, schon bei niedrigerer Temperatur oder beim Kochen, abgeschieden, die nach Schneider's Ansicht wesentlich SnO_2 auf BiO_2 enthalten; bei Anwendung einer Zinnsesquioxydlösung an der Stelle einer Zinnoxydullösung unter sonst gleichen Umständen bilde sich eine ähnliche Verbindung, die 2 SnO_2 auf BiO_2 enthalte; diesen Verbindungen von Zinnoxyd und Wismuthoxydul lasse sich das erstere durch Kali nur dann vollständig entziehen, wenn sie nicht erst durch Kochen abgeschieden worden seien. — Durch das Eingiefsen einer salzs. Lösung von gleich viel Aequivalenten Wismuthoxyd und Zinnchlorür in eine mäfsig concentrirte Kalilösung wird ein voluminöser schwarzbrauner, aus Zinnoxyd und Wismuthoxydul bestehender Niederschlag erhalten, dem das Zinnoxyd durch Behandlung mit concentrirtem Kali entzogen werden kann. Das so dargestellte, bei möglichstem Luftabschlufs gewaschene und getrocknete Wismuthoxydul wird durch Einwirkung stärkerer Säuren zu Metall und Oxyd; im leeren Raume oder bei 100° getrocknet ist es ein schwarzgraues krystallinisches Pulver, welches noch etwa 1 pC. Wasser enthält, bei gewöhnlicher Temperatur wenig Neigung hat, sich höher zu oxydiren, aber an der Luft erhitzt augenblicklich zu Oxyd verglimmt (feucht der Luft dargeboten überzieht es sich bald mit weifsem Oxydhydrat); in einem Kohlensäurestrom geglüht ist es wasserfreies BiO_2, (auch bei längerem Kochen mit concentrirtem Kali scheint es dazu zu werden), ein hellgraues Pulver, welches selbst

Wismuth-oxydul.

bei längerem Liegen an der Luft sich nicht bemerkbar höher oxydirt und beim Glühen nur allmälig zu Oxyd wird.

Zink. Zinkoxyd.

Das von H. Grüneberg (1) empfohlene Verfahren, zum Zweck der Reinigung von Zinklösungen das darin enthaltene Eisenoxydul mittelst unterchlorigs. Natrons (aus Chlorkalklösung und kohlens. Natron), statt mittelst Chlor, zu Oxyd zu machen, ist ein schon früher mehrfach besprochenes (2).

H. Jordan (3) beschrieb das Vorkommen krystallisirten Zinkoxyds in dem Hohofen der Fischbacher Schmelze bei Saarbrücken; die meist grünen, selten farblosen Krystalle zeigten hexagonale Form, $\infty P . 0 P$, seltner auch P. Schabus (4) fand für P die Neigung der Flächen in den Endkanten = 127° 42′,5, woraus die Länge der Hauptaxe = 1,6034.

Einwirkung des Zinks auf Chlorammonium.

Nach Ritthausen (5) wirkt Zink auf Chlorammoniumlösung selbst in der Hitze und nach längerer Zeit kaum merklich, auf mit etwas Salzsäure oder Ammoniak versetzte auch nur vorübergehend ein; es zersetzt hingegen chlorkupferhaltige Chlorammoniumlösung, namentlich wenn sie etwas sauer oder ammoniakalisch ist, unter reichlicher Wasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Kupfer, und bald scheiden sich durchsichtige weiſse prismatische Krystalle $ZnCl, NH_3$ aus. Dieselbe Verbindung scheint sich zu bilden, wenn Zink und Kupfer oder auch Zink und Silber in Chlorammoniumlösung sich berühren; sie entwickelt beim Erwärmen nur Ammoniak, löst sich nicht vollständig in Wasser, läſst sich aus heiſser Salmiaklösung unverändert umkrystallisiren.

Jodzink-Ammoniak.

Die Krystalle des *Jodzink-Ammoniaks* $ZnJ + 2 NH_3$ sind nach Rammelsberg (6) rhombisch, $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$, manchmal mit untergeordneten Flächen von P; Ver-

(1) J. pr. Chem. LX, 480. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., III, 7. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 8. — (4) Wien. Acad. Ber. XI, 9. — (5) J. pr. Chem. LX, 473. — (6) Pogg. Ann. XC, 19.

hältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7922 : 1 : 0,5754; $\acute{P}$ ∞ : $\check{P}$ ∞ an der Hauptaxe = 120° 10′.

Cadmium. Cadmiumverbindungen.

E. Schüler (1) hat Untersuchungen über die Darstellung von krystallisirtem Schwefelcadmium und über einige andere Cadmiumverbindungen angestellt. — Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenes, scharf getrocknetes Schwefelcadmium wurde mit 5 Th. kohlens. Kali und eben so viel Schwefel innig gemengt in einem Porcellantiegel etwa eine Stunde lang einer nicht allzuhohen Temperatur ausgesetzt; nach langsamem Erkalten und Auswaschen des Schwefelkaliums fand sich an dem Boden des Tiegels das *Schwefelcadmium* in mikroscopischen Krystallen angesammelt (2). Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel CdS, das spec. Gew. war 4,5, die Härte 3,5, wie bei dem natürlichen Schwefelcadmium (Greenockit); sie zeigten im Allgemeinen hexagonale Prismen mit Pyramiden gleicher Ordnung, namentlich einer von 87° 14′ und einer von 124° 37′ Seitenkantenwinkel, aufserdem noch einige nicht genau bestimmte hemiëdrische Gestalten. Kleine Krystalle von Schwefelcadmium wurden auch nach Durocher's (3) Verfahren, durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas über möglichst stark erhitztes Chlorcadmium, erhalten (4). — Krystallinisches *Cadmiumoxyd* wurde durch starkes Glühen von salpeters. Cadmiumoxyd erhalten; es ist im auffallenden Lichte dunkel-blauschwarz, im durchfallenden Lichte dunkelbraun mit einem Stich ins Violette, zeigt unter dem Mikroscop (anscheinend regulär-) octaëdrische Form, giebt ein dunkelbraunes Pulver. — Bei dem Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über rothglühen-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 34; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 249; Pharm. Centr. 1853, 922. — (2) War die Temperatur zu hoch gewesen, oder Kohlenpulver zugesetzt worden, so schied sich das Schwefelcadmium in breiten, gelben, durchscheinenden, zu dünnen Lamellen spaltbaren Blättchen ab. — (3) Jahresber. f. 1851, 17. — (4) Auf keine der beiden hier angegebenen Weisen liefs sich das Schwefelzink krystallisirt erhalten.

Cadmiumverbindungen. des *schwefels. Cadmiumoxyd* bildet dieses (abweichend von dem Verhalten des schwefels. Zinkoxyds) kein Oxysulfuret, sondern reines Schwefelcadmium, und etwas Cadmium wird regulinisch ausgeschieden. — Wird zu einer Lösung von Cadmium in Salzsäure überschüssiges Ammoniak zugesetzt, so löst sich bekanntlich der anfangs entstehende Niederschlag wieder, und diese Lösung scheidet beim Verdunsten des Ammoniaks krystallinische Krusten ab. Die diese Krusten bildende Verbindung fällt sogleich bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung in Form eines feinen, aus mikroscopischen Krystallen bestehenden Pulvers nieder; sie hat die Zusammensetzung $CdCl + 3 NH_3$, ist schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt beim Erhitzen zu einer klaren, blätterig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit und verflüchtigt sich dabei. Wird in die aus salzs. Cadmiumlösung und überschüssigem Ammoniak erhaltene klare Flüssigkeit reine schweflige Säure geleitet, so bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, welcher sich in überschüssiger schwefliger Säure theilweise löst, aber beim Kochen fast augenblicklich wieder ausscheidet; dieser Niederschlag ist in reinem Wasser fast unlöslich, an der Luft erhitzt entwickelt er schwefligs. Ammoniak und läfst er ein Gemenge von Cadmiumoxyd und schwefels. Cadmiumoxyd zurück; sein Gehalt an Cadmiumoxyd und an schwefliger Säure entsprach der Formel $CdO, SO_2 + NH_4O, SO_2$. — Ueber die Cyanverbindungen des Cadmiums und die Einwirkung dieses Metalls auf Jodäthyl vgl. den Bericht über organische Chemie.

Zinn. Zinnchlorür. R. Schneider (1) bestätigte für das krystallisirte Zinnchlorür die schon früher (2) dafür gefundene Zusammensetzung $SnCl + 2 HO$; die Krystalle sind nach ihm dünne monoklinometrische Säulen, mit Abstumpfungen an den stumpferen und den schärferen Seitenkanten und einer

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 59; J. pr. Chem. LVIII, 246. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 356.

ähnlichen Zuschärfung an den Enden, wie sie an dem Augit gewöhnlich ist. — 1 Th. krystallisirtes Zinnchlorür mit 3 Th. Weinsäure in hinlänglich vielem heifsem Wasser gelöst und mit Aetzkali vorsichtig bis zu neutraler Reaction versetzt, giebt eine klare farblose Lösung, die ohne Trübung gekocht und mit beliebig viel Wasser versetzt werden kann; der in dieser Lösung durch ferneren Zusatz von wenig Kali namentlich beim Erwärmen entstehende weifse Niederschlag wird von etwas mehr zugefügtem Kali wieder gelöst. Zinnchlorür.

Wöhler (1) theilte die Resultate von Versuchen mit, welche Dünhaupt unter seiner Leitung über die Bildung von Zinnjodür anstellte. Man erhält diese Verbindung in schönen glänzenden gelbrothen Prismen, wenn man in einer langen Glasröhre ziemlich concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Stanniolstreifen Tage lang in gelindem Sieden erhält, oder noch leichter, wenn man das Zinn mit der Säure in ein starkes Glasrohr eingeschmolzen stundenlang auf 120 bis höchstens 150° erhitzt; nach dem Erkalten ist das noch übrige Zinn mit Krystallen besetzt. Nach eintägigem Erhitzen von Zinn und Jodamyl, die in ein Glasrohr eingeschmolzen waren, auf 180° fanden sich die Stanniolblätter da, wo das Rohr am schnellsten erkaltet war, mit gelbrothen Quadratoctaëdern besetzt, da aber, wo das Rohr in Oel tauchend langsam erkaltet war, mit glänzenden schwefelgelben Prismen, die beim Herausnehmen gelbroth wurden; es blieb unentschieden, ob sich zwei dimorphe Varietäten des Zinnjodürs oder zwei verschiedene Verbindungen gebildet hatten. Zinnjodür.

A. Knop (2) hat Mittheilungen gemacht über die Krystallisation des salpeters. Bleioxydes, wo er bei langsamem Verdunsten der kalten Lösung durchsichtige, bei Abkühlung der warm gesättigten Lösung oder Verdampfen in der Wärme undurchsichtige Krystalle erhielt; die Entstehung Blei. Salpeters. Bleioxyd.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 374; Pharm. Centr. 1854, 31. — (2) Pharm. Centr. 1853, 17.

der letzteren erklärt er dadurch, dafs die einen gröfseren Krystall zusammensetzenden, verzerrt ausgebildeten Individuen den Raum nicht vollständig erfüllen.

Chlorblei.

Nach Rivot, Beudant und Daguin (1) löst kalte verdünnte Salzsäure das braune Bleihyperoxyd ohne Gasentwickelung zu einer rosenfarbigen Flüssigkeit, aus welcher Alkalien unverändertes Bleihyperoxyd fällen; im leeren Raume über concentrirter Kalilösung gebe die saure rosenrothe Lösung neben Krystallen von Chlorblei PbCl noch andere, die wahrscheinlich $PbCl_2$ seien (2).

Eisen.
Eisenoxydhydrat.

Hinsichtlich früherer Angaben, dafs das Eisenoxydhydrat bei längerem Aufbewahren unter Wasser krystallinisch und in verdünnten schwächeren Säuren schwieriger löslich werde, bemerkt Limberger (3), dafs diese Veränderung namentlich durch die Einwirkung einer einige Grade unter 0° liegenden Temperatur eintrete. Wittstein (4) bestätigte dies; er fand für das durch Gefrieren deutlich krystallinisch gewordene Hydrat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + 3\,HO$, wie für das amorphe, während er früher für durch jahrelanges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch gewordenes Hydrat, welches auch noch schwieriger löslich war, die Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3 + 3\,HO$ gefunden hatte. — Fehling (5) fand, dafs seit einem Jahre unter Wasser aufbewahrtes Eisenoxydhydrat nur etwa halb so viel arsenige Säure ausfällte, als frisch bereitetes unter denselben Umständen.

Pharmakologisch-chemische Bemerkungen über die Eisenpräparate hat Wackenroder (6), Erfahrungen über die Darstellung der officinellen Eisenchloridlösung Sandrock (7) mitgetheilt.

(1) Ann. min. [5] IV, 239. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 323. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 372; Pharm. Centr. 1853, 783. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 373; Pharm. Centr. 1853, 783. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 87; Pharm. Centr. 1853, 367. — (6) Arch. Pharm. [2] LXXV, 1. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 158.

S. Hausmann (1) untersuchte die Verbindungen des Eisenoxyds mit der Salpetersäure. Durch Eindampfen der rothbraunen Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Wärme zu Syrupconsistenz, Zusatz des halben Volums Salpetersäure und Krystallisirenlassen erhielt er prismatische, bei 35° schmelzende Krystalle, die zwischen Fliefspapier ausgeprefst farblos waren und die Zusammensetzung Fe_2O_3, 3 NO_5 + 12 HO ergaben. Durch Vermischen der sehr concentrirten salpeters. Eisenoxydlösung mit Wasser, bis die Farbe hell rothgelb wurde, Erhitzen zum Kochen und Versetzen der nun blutrothen Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salpetersäure erhielt er einen ocherfarbigen, in kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Wasser mit tief rother Färbung leicht löslichen Niederschlag, der mit salpetersäurehaltigem Wasser und dann mit Weingeist (worin er schwerer löslich, als in Wasser) ausgewaschen wurde; derselbe wurde bei 100° getrocknet schwer löslich und ergab die Zusammensetzung 8 Fe_2O_3, 2 NO_5, 3 HO. Die sehr concentrirte, wenig Säureüberschufs enthaltende salpeters. Eisenoxydlösung gab, mit sehr viel Wasser verdünnt und dann längere Zeit einer der Siedehitze nahen Temperatur ausgesetzt, oft einen ocherfarbigen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften, wie der vorhergehende, aber von der Zusammensetzung 36 Fe_2O_3, NO_5, 48 HO. Bei Behandlung von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure entstand ein rostfarbener, in Salpetersäure schwierig, in Wasser etwas löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung 8 Fe_2O_3, NO_5, 12 HO. Salpeters. Eisenoxyd.

Bahr (2) hat das Metall, welches Ullgren (3) aus dem Chromeisenstein von Röräs als ein vermeintlich neues erhalten und als Aridium bezeichnet hatte, darzustellen ver- Aridium.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 109; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 185; Pharm. Centr. 1854, 298. Vgl. Ordways Untersuchung im Jahresber. f. 1850, 327. — (2) Aus Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1852, 161 in J. pr. Chem. LX, 27; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 264; Pharm. Centr. 1853, 400. — (3) Jahresber. f. 1850, 328.

sucht, und ist bei seinen Untersuchungen zu dem Schlufs gekommen, das vermeintlich neue Metall sei Eisen mit einem Gehalt an Phosphor und wahrscheinlich etwas Chrom.

Kobalt. Kobaltoxydul.

Genth (1) theilte mit, dafs Reakirt die der von Ersterem entdeckten (2) krystallinischen Modification des Nickeloxyduls entsprechende Modification des Kobaltoxyduls zufällig erhalten hat, durch Zersetzen des von Genth früher beschriebenen (3), von Fremy (4) als salzs. Roseokobaltiak benannten Salzes durch Hitze, wo es dann nach dem Auflösen des Chlorkobalts rein zurückblieb. Es bildet eisenschwarze glänzende mikroscopische Octaëder, die nicht magnetisch und in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich sind, aber sich bei dem Schmelzen mit zweifach-schwefels. Kali leicht lösen. Genth hatte früher bei der Zersetzung des erwähnten Salzes oft metallisches Kobalt, aber niemals dieses Oxyd erhalten.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Nach einer Angabe von Gregory (5) ist das von Fremy (6) als salzs. Roseokobaltiak bezeichnete und als Co_2Cl_3, 5 NH_3, HO betrachtete rothe Salz nach der Formel Co_2Cl_3, 5 NH_3 zusammengesetzt; Claudet (7) hatte dafür die Zusammensetzung $Co_2Cl_3N_5H_{16}$ angenommen. — Für das von Fremy (8) als salzs. Luteokobaltiak benannte und als Co_2Cl_3, 6 NH_3 betrachtete gelbe Salz fand Gregory dieselbe Zusammensetzung.

Kupfer. Schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls.

Péan de Saint-Gilles (9) hat, im Anschlufs an seine Untersuchung der schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds (10), die schwefligs. Verbindungen des Kupfer-

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 120; Chem. Gaz. 1853, 91; J. pr. Chem. LVIII, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 139. — (3) Jahresber. f. 1851, 360. — (4) Jahresber. f. 1852, 412. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 125. — (6) Jahresber. f. 1852, 412. — (7) Jahresber f. 1851, 362. — (8) Jahresber. f. 1852, 407 f. — (9) Compt. rend. XXXVI, 1086; J. pr. Chem. LX, 95; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 265; Pharm. Centr. 1853, 753. Balard's Bericht über diese Untersuchungen Compt. rend. XXXVIII, 346; Instit. 1854, 88. Ueber frühere Untersuchungen der schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls vgl. Jahresber. f. 1851, 365 ff. — (10) Jahresber. f. 1852, 415.

oxyduls untersucht. Einfache schwefligs. Kupferoxydulsalze scheinen ihm eben so wenig zu existiren, als solche schwefligs. Kupferoxydsalze. — Durch langsames Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von essigs. Kupferoxyd erhielt er einen gelben flockigen Niederschlag $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 5 HO$, welcher sich an trockener Luft nicht verändert, in Wasser nicht löst, in schwefliger Säure und Essigsäure ohne Zersetzung, in Kupferoxydsalzen unter grüner, in Ammoniak unter blauer Färbung löslich ist und mit Kali ein grünliches Gemenge von Kupferoxydhydrat und Oxydul giebt; dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von schwefligs. Alkali auf überschüssiges Kupferoxydsalz, hält aber dann meist kleine Mengen des schwefligs. Alkalis zurück. Beim Verdampfen der Lösungen dieser gelben Verbindung scheidet sich die von Rammelsberg (1) und Rogojski (2) untersuchte, nur 3 Aeq. Wasser weniger enthaltende rothe Verbindung $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 2 HO$ aus, welche durch die Lösungsmittel der gelben Verbindung nicht angegriffen wird und mit Kali ein bräunliches Gemenge von wasserfreiem Kupferoxyd und Oxydul giebt. — Verbindungen von schwefligs. Kupferoxydul mit schwefligs. Alkalien entstehen bei Einwirkung eines Ueberschusses der letzteren auf Kupferoxydsalze. Die kali- und die natronhaltigen sind unbeständig und schwierig rein zu erhalten. Durch Einwirkung von überschüssigem schwefligs. Ammoniak auf Kupferchlorür wurde ein in feinen Nadeln, nach dem Umkrystallisiren aus der Mutterlauge in voluminösen Prismen krystallisirendes Salz $Cu_2O, SO_2 + 7 (NH_4O, SO_2) + 10 HO$ erhalten, welches an feuchter Luft rasch Sauerstoff absorbirt, sich dabei blau färbt und nach Ammoniak riecht. Durch Sättigung der Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure wird das schon von Rogojski (3) untersuchte, in Wasser

Schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls.

(1) Pogg. Ann. LXVII, 397; Berzelius' Jahresber. XXVI, 206. — (2) Jahresber. f. 1851, 367. — (3) Daselbst, 366.

Schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls.

unlösliche Salz $Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2$ erhalten; dafs sich bei längerer Einwirkung von schwefliger Säure auf letzteres Salz reines schwefligs. Kupferoxydul bilde, läugnet Péan de Saint-Gilles, Rogojski's Angaben entgegen; die von Letzterem angegebene Einwirkung findet nach Ersterem nur bei Luftzutritt statt, und das sich dann bildende rothe Salz sei schwefligs. Kupferoxyd - Kupferoxydul. — Mit schwefliger Säure gesättigte concentrirte Lösungen von schwefligs. Ammoniak und schwefels. Kupferoxyd geben eine anfangs klar bleibende grüne Mischung, die nach einigen Stunden hellgrüne Krystalle einer in der Mutterlauge nicht wieder löslichen Verbindung ($Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2$) + ($Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2$) + 5 HO abscheidet; eine entsprechend zusammengesetzte und isomorphe Kaliverbindung lasse sich gleichfalls, doch ihrer Unbeständigkeit wegen schwieriger, darstellen.

Einwirkung des Chlorammoniums auf Kupfer.

Ritthausen (1) hat die Einwirkung des Chlorammoniums auf Kupfer untersucht, welche nach seinen Beobachtungen nur bei Luftzutritt statt hat. — Bei vorhandenem Ueberschufs von Kupfer bildet sich ein weifses Salz $Cu_2Cl + NH_3$, welches erhalten wird, wenn man kalt gesättigte Chlorammoniumlösung mit fein zertheiltem Kupfer bis nahe zum Sieden erhitzt (so lange als keine starke Ammoniakentwickelung eintritt) und die farblose Lösung krystallisiren läfst, die sich indefs alsbald blau färbt, wo sich dann den weifsen Krystallen auch blaue beimengen (filtrirt man die ursprüngliche heifse Lösung unmittelbar in das halbe Volum Wasser, so wird der gröfste Theil des blauen Salzes nebst wenig von dem weifsen zersetzt, und die nun noch warm abermals filtrirte Flüssigkeit giebt beim Erkalten reine Krystalle des weifsen Salzes). Das weifse Salz $Cu_2Cl + NH_3$ krystallisirt in Rhombendodekaëdern; es wird durch Wasser gelb gefärbt und zersetzt, durch Alkohol nicht verändert,

(1) J. pr. Chem. LIX, 369; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 268; Pharm. Centr. 1853, 839.

löst sich in Säuren unter Zersetzung (aus der Lösung in wenig concentrirter heifser Salzsäure schieden sich beim Erkalten weifse Krystalle ab, die 3 Cu_2Cl + 2 NH_4Cl zu sein schienen, sich an der Luft etwas bräunten, durch Wasser unter gelber Färbung zersetzt, durch Alkohol nicht verändert wurden; die Darstellung von Cu_2Cl, NH_4Cl glückte nicht), löst sich in concentrirter heifser Chlorammoniumlösung unter Bläuung bei Luftzutritt; an der Luft überzieht es sich bald mit einer bläulich-grünen oder violetten Schichte, bei 100° wird daraus nur langsam unter Bräunung etwas Ammoniak ausgetrieben, beim Glühen bleibt weifses Kupferchlorür. — In einer das vorhergehende Salz enthaltenden Flüssigkeit bildet sich bei Einwirkung der Luft ein blaues Salz, das in anscheinend rhombischen Krystallen (vorherrschend ein Prisma und eine auf die Prismakanten aufgesetzte Pyramide) krystallisirt; es bildet sich auch in grofsen Krystallen, wenn man Chlorammoniumlösung auf Kupfer lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst. Die blauen Krystalle sind Cu_2Cl, NH_3 + $CuCl$, NH_3 + HO; sie zersetzen sich gut getrocknet an der Luft nur langsam, mit Mutterlauge befeuchtet rasch unter bläulichgrüner Färbung, werden durch Wasser (unter Ausscheidung von Kupferoxydul und einem gelbgrünen Pulver) und Alkohol zersetzt, lösen sich in Säuren unter Zersetzung (aus der Lösung in warmer Salzsäure oder Salpetersäure krystallisirte beim Erkalten die mehrfach untersuchte Verbindung $CuCl$ + NH_4Cl + 2 HO), geben bei 100° unter Bräunung Wasser und vielleicht etwas Ammoniak ab, hinterlassen beim Glühen Kupferchlorür. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich das blaue Salz abgeschieden, enthält noch (in gröfserer Menge nach längerem Stehen an der Luft) ein grünes Salz; dieses krystallisirt daraus (namentlich aus wiederholt zur Darstellung des blauen Salzes benutzter Salmiakflüssigkeit) bei niedriger Temperatur in grofsen Würfeln, welche die Zusammensetzung $CuCl$, NH_3 + NH_4Cl haben, durch Wasser unter Abscheidung eines blauen und

Einwirkung des Chlorammoniums auf Kupfer.

Einwirkung des Chlorammoniums auf Kupfer.

später gelblich-grünen Pulvers zersetzt, durch Alkohol in geringerem Grad verändert, durch Säuren unter Zersetzung gelöst werden (die Lösung in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure giebt Krystalle von $CuCl + NH_4Cl + 2 HO$).

Das blaue krystallisirte Salz giebt in wässerigem Chlorammonium gelöst bei anhaltendem Kochen unter Ammoniakentwickelung ein hellblaues Pulver; ebenso, wenn es mit seiner Mutterlauge längere Zeit an der Luft steht, wo das hellblaue Zersetzungsproduct sich auch als Kruste abscheidet. Bei der Bildung des hellblauen Pulvers geht das Kupferchlorür in Kupferchlorid und Kupferoxyd über; bei dem Auslaugen desselben mit heifsem Wasser nimmt dieses Chlorkupfer, Ammoniak und Chlorammonium auf, und es bleibt ein blaugrünes Pulver, das s. g. *Braunschweiger Grün*, für dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 100° Ritthausen die Formel $CuCl, 3 CuO + 3 HO$ aufstellt.

Kupferzinnlegirungen.

Rieffel (1) hat Angaben über die Legirungen von Kupfer und Zinn mitgetheilt. Als wahre chemische Verbindungen nennt er $CuSn_{48}$, $CuSn_{24}$, $CuSn$, $SnCu_{24}$, $SnCu_{48}$, $SnCu_{72}$, $SnCu_{96}$. In SnCu (in grofsen stahlgrauen Blättern krystallisirend, hart, brüchig, gegen 400° schmelzend) seien die Eigenschaften der Bestandtheile nahezu aufgehoben, in den andern Verbindungen treten die Eigenschaften des vorwiegenden Bestandtheils hervor. Bei der Bildung dieser Verbindungen trete stets Verdichtung ein. Ueber die Darstellung dieser Verbindungen im reinen Zustand giebt Rieffel nichts Genaueres an.

Quecksilber.

Nicklès (2) bemerkt zu Horsford's Versuchen (3) über die Durchdringbarkeit von Metallen durch Quecksilber,

(1) Compt. rend. XXXVII, 450; J. pr. Chem. LX, 370; Pharm. Centr. 1853, 701; Chem. Gaz. 1853, 448. — (2) Compt. rend. XXXVI, 154; Arch. ph. nat. XXII, 162; J. pharm. [3] XXIII, 50; Sill. Am. J. [2] XV, 107; Chem. Gaz. 1853, 89; J. pr. Chem. LVIII, 316; Pogg. Ann. LXXXVIII, 335; Pharm. Centr. 1853, 137 (an welch letzterem Ort W. Knop die Durchdringbarkeit des Kupfers für Quecksilber bestätigt). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 413 f.

dafs Kupfer und Messing allerdings für das Quecksilber durchdringbar sind. Nach Nicklès wird jedes Metall, das vom Quecksilber benetzt wird, auch allmälig von ihm durchdrungen. Er prüfte die Metalle so, dafs er Furchen in dieselben ritzte, die er mit Quecksilberchloridlösung benetzte und dann mit Quecksilber in Berührung brachte. Er findet die Metalle in folgender Reihe abnehmend durchdringbar: Zink, Cadmium und Zinn, Blei, Silber, Gold, Kupfer; durchdringbar zeigten sich auch die Legirung von 3 bis 4 pC. Antimon auf 97 bis 96 Zinn, Bronze, Messing; nicht durchdringbar zeigten sich Eisen, Nickel, Antimon und Platin, auch die Legirung von gleichen Theilen Antimon und Zinn. Quecksilber.

Hirzel (1) hat, zur Vervollständigung seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf die Ammoniakverbindungen (2), das Verhalten des Quecksilberoxyds zu molybdäns., arsenigs., citrons. und traubens. Ammoniak untersucht. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen. Quecksilberoxyd.

Städeler (3) hat mehrere Verbindungen von basischem salpeters. Quecksilberoxydul mit salpeters. Salzen untersucht. Aus einer Mischung mäfsig concentrirter Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Bleioxyd scheidet sich alsbald ein aus mikroscopischen Octaëdern (mit untergeordneten Würfelflächen) bestehender schwerer weifser Niederschlag ab, bei Anwendung verdünnter Lösungen bilden sich allmälig gröfsere diamantglänzende Krystalle. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist 2 (PbO, NO_5) + 2 Hg_2O, NO_5; die Bildung derselben wird auch durch einen grofsen Ueberschufs freier Salpetersäure nicht verhindert; die Verbindung löst sich beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder, aber durch Salpeters. Quecksilberoxydulverbindungen.

(1) Zeitschr. Pharm. 1853, 17. 33. 49. — (2) Jahresber. f. 1852, 419. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 785; J. pr. Chem. LXI, 471.

Salpeters. Quecksilberoxydulverbindungen.

reines Wasser wird sie schon in der Kälte zu salpeters. Bleioxyd und einem amorphen citrongelben, beim Erhitzen grünlich werdenden basischen Salze zerlegt. Aus einer Mischung der Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Baryt erhält man ein ganz ähnliches Doppelsalz 2 (BaO, NO_5) + 2 Hg_2O, NO_5. Die entsprechende Strontianverbindung ist viel leichter löslich und wird defshalb nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen erhalten, am besten, indem man in einer gesättigten sauren Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul in der Hitze salpeters. Strontian und krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul löst und erkalten läfst, wo zuerst die Strontianverbindung in kleinen Krystallen, später überschüssiges Quecksilbersalz in grofsen Tafeln sich ausscheidet; die Strontianverbindung kann durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge in gröfseren Krystallen erhalten werden, sie ist 2 (SrO, NO_5) + 2 Hg_2O, NO_5 und scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufnehmen und dann in Prismen krystallisiren zu können. Die drei beschriebenen Doppelsalze sind, aus saurer Lösung und bei Abschlufs des Lichts krystallisirt, farblos; am Licht färben sie sich in der sauren Mutterlauge liegend schwach gelblich; im trockenen Zustand färben sich die Bleioxyd- und die Barytverbindung am Licht citrongelb und dann bräunlichgrün, die Strontianverbindung sehr bald fleischfarben und dann schmutzig-braun. Mit den salpeters. Salzen von Kalk, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd gelang die Vereinigung zu Doppelsalzen mit salpeters. Quecksilberoxydul nicht.

Schwefels. Quecksilberoxydul.

Den durch Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul und Schwefelsäure entstehenden, aus kleinen schief-rhombischen Prismen bestehenden Niederschlag fand Städeler entsprechend der Formel Hg_2O, SO_3 zusammengesetzt. Dieses Salz schmilzt beim Erhitzen zu einer tief-rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt, und sublimirt, stärker erhitzt, unter theilweiser Zersetzung zu metallischem Quecksilber und

schwefels. Quecksilberoxyd; am Licht wird es bald grau, und es scheint sich hierbei gleichfalls Oxydsalz zu bilden.

Schwefels. Quecksilberoxyd.

Nach Eissfeldt (1) wird auf gewöhnliche Art — durch Lösen von Quecksilber in Schwefelsäure und Verjagen des Ueberschusses der letzteren — dargestelltes einfach-schwefels. Quecksilberoxyd nach dem Uebergiefsen mit einer es gerade bedeckenden Menge Wasser anfangs gelb, nach einer Stunde aber zu farblosen Krystallen (mitunter einige Linien grofsen quadratischen Säulen) von HgO, SO_3 + HO, die durch mehr Wasser zersetzbar sind und ihren Wassergehalt bei 100° verlieren. — Krystallisirtes saures schwefels. Quecksilberoxyd liefs sich nicht darstellen, weder aus der Flüssigkeit, die nach der Zersetzung des einfach-schwefels. Salzes durch Kochen mit Wasser vom Turpethum minerale abfiltrirt wurde, noch aus der Lösung des einfach-schwefels. Salzes in überschüssiger Schwefelsäure; beide zur Krystallisation gebrachte Flüssigkeiten gaben silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen von HgO, SO_3, die nur 2,1 bis 2,8 pC. wohl hygroscopisches Wasser enthielten.

Selenigs. u. selens. Quecksilbersalze.

F. Köhler (2) hat die Verbindungen der selenigen und der Selensäure mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd untersucht. — Das schon von Berzelius beschriebene einfach-*selenigs. Quecksilberoxydul* Hg_2O, SeO_2 erhielt er durch Fällung von selenigs. Natron mittelst salpeters. Quecksilberoxyduls; es ist ein weifses, am Licht unveränderliches Pulver, verliert im leeren Raume oder bei 100° Nichts an Gewicht, wird stärker erhitzt unter Abgabe von sehr wenig Wasser strohgelb, läfst Quecksilber und selenige Säure entweichen und schmilzt zuletzt zu dunkelbrauner Flüssigkeit, die sich unter Sieden vollständig zu

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 16; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 273; Pharm. Centr. 1853, 812. — (2) Pogg Ann. LXXXIX, 146; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 274; J. pr. Chem. LIX, 168; Pharm. Centr. 1853, 475; Chem. Gaz. 1853, 405.

Selenigs. u. selens. Quecksilbersalze.

braunen, nach dem Erstarren bernstein- bis schwefelgelben durchsichtigen amorphen Tropfen verflüchtigen läfst (über das natürliche Vorkommen dieses Salzes vgl. *Onofrit* im Bericht über Mineralogie). Bei dem Erhitzen des vorhergehenden Salzes über seinen Schmelzpunkt (180°) wird es zu 3 Hg_2O, 4 SeO_2; letzteres ist eine dunkel ziegelrothe, undurchsichtige, im Bruch krystallinisch-strahlige Masse von 7,350 spec. Gew. bei 13°,5; es verhält sich im Allgemeinen wie das neutrale Salz, wird aber selbst durch kochende Salpetersäure, welche letzteres vollkommen löst, nur wenig verändert. — Lösungen von selens. Natron und salpeters. Quecksilberoxydul geben einen weifsen Niederschlag, wahrscheinlich wasserhaltiges einfach-*selens. Quecksilberoxydul*, der aber beim Auswaschen sich allmälig gelb färbt und in geringer Menge löst; bei 100° getrocknet ist das Salz schwach gelblich, am Licht wird es bald grau, durch Salpetersäure selbst beim Kochen unter weifser Färbung nur wenig angegriffen, durch Salzsäure erst in der Hitze durch ausgeschiedenes Selen geröthet; es ergab das Verhältnifs 6 Hg_2O, 5 SeO_3, ist aber wohl ein Gemenge von 4 (Hg_2O, SeO_3) und 1 (2 Hg_2O, SeO_3). — Die von Berzelius durch Eintragen von Quecksilberoxyd in wässerige selenige Säure dargestellten Salze von *selenigs. Quecksilberoxyd* (sich ausscheidendes weifses neutrales und leicht lösliches krystallisirbares saures) konnte Köhler nicht erhalten; wässerige selenige Säure wirkte auf Quecksilberoxyd, das auf trocknem Wege bereitet war, gar nicht, auf solches, das auf nassem Wege bereitet war, erst beim Erhitzen ein und färbte letzteres blafsgelb, ohne damit ein lösliches Salz zu bilden. Das blafsgelbe amorphe Salz verändert sich nicht am Licht, löst sich schwer selbst in erhitzter Salpetersäure, leicht in Salzsäure; es ergab das Zusammensetzungsverhältnifs 7 HgO, 4 SeO_2 und ist wohl als eine Verbindung oder ein Gemenge von 3 (2 HgO, SeO_2) und 1 (HgO, SeO_2) zu betrachten. — Selens. Natron und Quecksilberchlorid zersetzen sich nicht. *Selens. Quecksilberoxyd* entsteht bei der

Einwirkung heifser Selensäure auf Quecksilberoxyd, das auf nassem Wege bereitet wurde (nicht auf solches, das auf trocknem Wege dargestellt). Es bleibt ein basisches Salz ungelöst, welches im feuchten Zustand lebhaft roth, bei 100° getrocknet etwas bräunlich ist, die Zusammensetzung 2 (3 HgO, SeO_3) + HO hat, in heifser Salpetersäure und leicht in Salzsäure löslich ist. Die von diesem Salz abgegossene saure Flüssigkeit giebt beim Eindampfen in sehr gelinder Wärme warzenförmige Massen, die nach dem Trocknen auf porösem Porcellan und im leeren Raum schmutzig-graugelbliche leichte, beim Erhitzen schmelzende Körner von der Zusammensetzung HgO, SeO_3 + HO sind und durch Wasser schnell zu unlöslichem rothem basischem Salz und wenigem sich lösendem saurem Salz zersetzt werden. Selenigs. u. selens. Quecksilbersalze.

R. Brandes (1) fand für den weifsen pulverförmigen Niederschlag, welchen neutral reagirendes phosphors. Kali in einer mit Quecksilberoxyd gesättigten salpeters. Lösung des letztern hervorbringt, die Zusammensetzung 3 HgO, PO_5. Phosphors. Quecksilberoxyd.

Nach Versuchen von Hirzel (2) erhält man bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung von mehreren Aeq. Chlorammonium auf 1 Aeq. Quecksilberchlorid niemals eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Quecksilberchlorid mehr als 1 Aeq. Chlorammonium enthält, sondern erst krystallisirt das überschüssige Chlorammonium mit etwas Alembrothsalz gemengt, und dann das letztere aus. Bei der Einwirkung einer kalten wässerigen Lösung des Alembrothsalzes auf überschüssiges wässeriges Ammoniak scheidet sich ein weifser Niederschlag aus, welchen Hirzel als einen neuen weifsen Präcipitat Hg_3N + HgCl + 2 [NH_4, Cl] (oder 2 [Hg, H_2N + HgCl] + NH_4, Cl, welche letztere Formel Hirzel verwirft) betrachtet. Dieser weifse Präcipitat zeigt beim Erhitzen gelbe Färbung, Entwickelung von Ammoniak Quecksilberchlorid-Verbindungen.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 174; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 272. — (2) Zeitschr. Pharm. 1853, 3.

und Sublimation von Quecksilberchlorür, und schmilzt dann zu einer rothgelben Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse von Chlorquecksilber-Ammoniak erstarrt; siedendes Wasser entzieht ihm Chlorammonium, unter Hinterlassung eines gelben Körpers, welchen Hirzel als Hg_3N, 2 HO + HgCl betrachtet.

Quecksilberchlorid-Doppelsalze. Rammelsberg (1) hat die Krystallform des *Quecksilberchlorid-Chlorkaliums* untersucht. Bei dem Verdunsten einer Auflösung gleicher Atomgewichte der beiden Bestandtheile scheidet sich stets eine aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehende Masse, wahrscheinlich KCl, 4 HgCl + 4 HO, aus, nach Zusatz von noch einem Atomgewicht Chlorkalium hingegen schöne Krystalle der Verbindung KCl, HgCl + HO. Letztere sind rhombisch und zeigen vorherrschend ein Prisma ∞ P mit 0 P; die Combinationskanten zwischen ∞ P und 0 P sind durch Flächen von P abgestumpft, von welchen letztern Flächen indefs 4 in Einer Zone liegende stets viel stärker ausgebildet sind, als die 4 anderen. Das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe ist = 0,7142 : 1 : 0,7750; ∞ P : ∞ P = 108° 56', P : P in den Endkanten 124° 36' und 98° 46', in den Seitenkanten 106° 16'. — Mit diesem Doppelsalz isomorph ist das *Quecksilberchlorid-Chlorammonium* (Alembrothsalz), für dessen Bereitung gleichfalls das oben Bemerkte gilt; für es fand Rammelsberg ∞P : ∞P = 108° 45', ∞P : P = 143° 0'.

Palladium. Palladamine. Hugo Müller (2) hat Untersuchungen über die Palladamine angestellt, von dem Ammonium durch Substitution von Palladium an die Stelle von Wasserstoff sich ableitende Verbindungen.

Man kennt zwei isomere, bisher beide als Palladiumchlorür-Ammoniak PdCl + NH_3 betrachtete Verbindungen.

(1) Pogg. Ann. XC, 33. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 341; J. pr. Chem. LIX, 29; Pharm. Centr. 1853, 241. 261; Chem. Gaz. 1853, 241. 263; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIII, 291; Ann. ch. phys. [3] XL, 321 (vgl. an letzterem Ort die Bemerkungen von A. Wurtz über Müller's Nomenclatur und einige der von diesem aufgestellten Formeln).

Die eine, von schön fleischrother Farbe, scheidet sich bei dem Mischen einer mäfsig concentrirten Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschufs von Ammoniak aus; sie geht im feuchten Zustand auf 100°, im trocknen Zustand auf 200° erhitzt in die gelbe Verbindung über, ebenso bei dem Zusatz von Säuren zu ihrer Lösung in wässerigem Ammoniak. Die gelbe Verbindung löst sich in wässerigem Aetzkali reichlich zu gelber Flüssigkeit, ohne dafs sich dabei, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, Ammoniak entwickelt; auch die rothe Verbindung verhält sich so, geht aber, bevor sie sich löst, in die gelbe über. Müller betrachtet defshalb die gelbe Verbindung als $NPdH_3$, Cl, als die Chlorverbindung von Ammonium, in welchem 1 H durch 1 Pd vertreten ist; die rothe Verbindung betrachtet er noch als Palladiumchlorür-Ammoniak $PdCl + NH_3$. Es gelang ihm, aus der gelben Verbindung die entsprechende Base, das Palladamin, abzuscheiden, und eine Reihe von Verbindungen desselben zu erhalten. Palladamine.

Die Palladaminverbindungen bilden sich, wenn man die Lösung von Palladiumchlorür, Palladiumbromür, Palladiumfluorür, schwefels. oder salpeters. Palladiumoxydul mittelst Ammoniak fällt, den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak löst, und die Lösung mit der entsprechenden Säure sättigt. Aus dem Chlor- und dem Bromsalz fällen die Wasserstoffsäuren die Palladaminsalze als gelbe krystallinische Niederschläge; bei Anwendung der anderen genannten Palladiumsalze bleibt das entstehende Palladaminsalz mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung und ist daraus nicht rein abzuscheiden. — Das *Palladamin* kann man durch Einwirkung von Silberoxyd auf die mit Wasser angerührte gelbe Chlorverbindung, oder durch Zerlegung der Lösung des schwefels. Salzes mittelst Barythydrat im freien Zustand erhalten. Es entsteht eine geruchlose, schwach gelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Lösung, welche nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure die Base als

Palladamine. krystallinische Masse hinterläfst; beim Eindampfen in der Wärme bleibt ein brauner amorpher Rückstand, bei Zutritt der Luft während des Eintrocknens zieht die Base Kohlensäure an. Das trockene Palladamin, nach Müller's Vermuthung $NPdH_3, O$, verändert sich bei 100° nicht, stärker erhitzt zeigt es rasches Verglimmen. Seine wässerige Lösung fällt Kupferoxyd und Silberoxyd aus ihren Salzen, ohne sie im Ueberschufs angewendet wieder aufzulösen; sie treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammoniak aus; beim Kochen der wässerigen, mit Weingeist vermischten Lösung scheidet sich Palladium aus; bei lange fortgesetztem Kochen der reinen wässerigen Lösung zeigt sich ein schwacher Ammoniakgeruch und Ausscheidung einer braunen flockigen Substanz. — *Kohlens. Palladamin* entsteht als krystallinische Masse bei dem Aussetzen einer Palladaminlösung an die Luft; es läfst sich auch durch Zerlegen der gelben Chlorverbindung mittelst kohlens. Silberoxyds oder des schwefels. Palladamins mittelst kohlens. Baryts und Verdunsten der entstehenden goldgelben wässerigen Lösung darstellen. Es krystallisirt in kleinen gelben Octaëdern und löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die aus den Lösungen vieler Metalle die Basen als kohlens. Salze fällt. — Durch Sättigen von Palladaminlösung mit schwefliger Säure und Verdunsten bei gelinder Wärme erhält man *schwefligs. Palladamin.* Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf die gelbe Chlorverbindung bildet sich dieses Salz gleichfalls, und scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in dunkelorangegelben Octaëdern neben grüngelben prismatischen Blättern von Ammonium-Palladium-Chlorür aus ($2\ NPdH_3Cl + SO_2 + HO = NPdH_3O, SO_2 + PdCl, NH_4Cl$; aus der Lösung dieser beiden Salze scheidet sich, wenn Alkohol bis zur Entstehung eines gelben Niederschlags zugesetzt wird, nach einiger Zeit der gröfste Theil des Palladaminsalzes aus). Es ist leicht löslich in Wasser, verbindet sich mit Ammoniak leicht zu einem farblosen krystallinischen Salze,

(vgl. S. 387), ist im trocknen und reinen Zustande sehr beständig, wird aber bei Gegenwart organischer Substanzen leicht reducirt, läfst sich etwas über 100° ohne Zersetzung erhitzen, zerlegt sich aber bei höherer Temperatur mit ziemlicher Heftigkeit; sein Palladiumgehalt entsprach der Formel $NPdH_3O, SO_2$. — *Schwefels. Palladamin* erhält man durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile oder durch Einwirkung einer Lösung von schwefels. Silberoxyd auf die gelbe Chlorverbindung. Es krystallisirt in kleinen orangegelben Octaëdern $NPdH_3O, SO_3$, löst sich leicht in Wasser (Chlormetalle fällen aus der Lösung gelbes Chlor-Palladamin), verändert sich noch bei 150° nicht, zersetzt sich aber gegen 300° plötzlich. — *Salpeters. Palladamin* liefs sich aus der durch Einwirkung von salpeters. Silberoxyd auf die gelbe Chlorverbindung erhaltenen gelben Lösung nicht im festen Zustand darstellen und scheint sehr unbeständig zu sein. — *Jod-Palladamin* ist die schon von Fehling (1) als Palladiumjodür-Ammoniak untersuchte rothe Verbindung. — *Brom-Palladamin* entsteht in ganz entsprechender Weise wie das Chlor-Palladamin. Bei Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Palladiumbromür entsteht ein rother krystallinischer Niederschlag, welcher unter denselben Umständen wie die rothe Chlorverbindung (vgl. S. 383) in ein gelbes Salz übergeht; namentlich aus der Lösung des rothen Niederschlags in erwärmtem Ammoniak fällt Bromwasserstoffsäure gelbes krystallinisches Brom-Palladamin $NPdH_3, Br$. — Die Entstehung des gelben *Chlor-Palladamins* wurde S. 383 besprochen. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich; es zersetzt sich bei lange fortgesetztem Kochen mit Wasser unter Abscheidung eines braunen amorphen Körpers, der sich wie ammoniakhaltiges Palladiumoxydul verhält, und unter Bildung von Ammonium-Palladium-Chlorür. Bei Zuleiten von Chlor zu dem mit Wasser angerührten Chlor-Palladamin tritt bald schwache Gasent-

Palladamine.

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 110; Berzelius' Jahresber. XXII, 158.

Palladamine. wickelung und Lösung unter tief-rothbrauner Färbung ein, die rothbraune Lösung scheidet auf Zusatz von Ammoniak rothes Palladiumchlorür-Ammoniak aus, entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak und giebt nach dem Concentriren Krystalle von Ammonium-Palladium-Chlorür; wird das Einleiten von Chlorgas weiter fortgesetzt, so zeigt sich starke Gasentwickelung und der Geruch nach Chlorstickstoff, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich nun Krystalle von Ammonium-Palladium-Chlorid aus. Säuren wirken auf das Chlor-Palladamin im Allgemeinen entsprechend, wie für die schweflige Säure (S. 384) angegeben wurde. — Bei dem Eintragen von Chlor-Palladamin in eine Lösung von Fluorsilber bildet sich sogleich Chlorsilber und eine gelbe Lösung, aus welcher sich indefs das leicht zersetzbare *Fluor-Palladamin* nicht im festen Zustand darstellen liefs (vgl. S. 388). — Bei einem Versuch, das Palladamin mit Cyansäure zu verbinden, wo Chlor-Palladamin mit cyans. Silberoxyd und Wasser zusammengebracht wurde, bildete sich eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Concentriren noch unter 40° heftig Kohlensäure entwickelte und später Krystalle von kohlens. Palladdiamin gab, wonach das cyans. Palladamin sich mit Wasser leicht zersetzt ($NPdH_3O, C_2NO + 3\ HO = N_2PdH_6O + 2\ CO_2$).

In den durch die Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Palladium- oder Palladaminsalze entstehenden Verbindungen nimmt Müller einen als *Palladdiamin* bezeichneten Bestandtheil $N_2PdH_6 = NPd(NH_4)H_2$ an, Ammonium, worin 1 H durch 1 Pd und 1 H durch 1 NH_4 vertreten wäre. — Bei Versuchen zur Isolirung der Palladdiaminbase durch Einwirkung von frisch-gefälltem Silberoxyd auf eine Lösung von Chlor-Palladdiamin wurde eine stark alkalische, nach dem Kochen nicht mehr nach Ammoniak riechende Flüssigkeit erhalten, die nach dem Concentriren zu einem Aggregat alkalisch reagirender langer farbloser, doch noch Silberoxyd enthaltender Prismen erstarrte. Reiner wurde die Base erhalten durch Zersetzung des schwefels. Palladdiamins mittelst Barythydrat, wo eine

stark alkalisch reagirende blafsgelbe Flüssigkeit entstand, Palladamine.
die beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse hinterliefs. Die trockene Base wird über 100° gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation. Ihre Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch, fällt aus den Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Thonerdesalzen, aber nicht aus den Silbersalzen, die Base, treibt aus Chlorammonium beim Kochen Ammoniak aus und absorbirt die Kohlensäure der Luft; beim Kochen entwickelt sie unter gelber Färbung etwas Ammoniak, bei Gegenwart organischer Materie wird sie leicht zersetzt. Bei genauer Sättigung mit Säuren in der Kälte bildet diese Base ohne Zersetzung Salze, aber ein Ueberschufs von Säure, besonders von Wasserstoffsäuren, läfst sie, namentlich in der Wärme, in Ammoniak und in Palladamin zerfallen. — Das *kohlens. Palladdiamin*, durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft durch die Base, oder durch Zersetzen der Chlorverbindung mittelst kohlens. Silberoxyds oder des schwefels. Palladdiamins mittelst kohlens. Baryts erhalten, krystallisirt in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen, die etwas über 100° zu einem gelben Salz werden, und deren farblose, stark alkalische Lösung Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalksalze fällt. — *Schwefligs. Palladdiamin*, durch directe Verbindung der Bestandtheile oder durch Einwirkung von Ammoniak auf schwefligs. Palladamin (vgl. S. 384) dargestellt, bildet kleine prismatische, in Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle $NPd(NH_4)H_2O, SO_2$, die bei 125° unverändert bleiben und sich erst gegen 200° gelb färben. — Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer Lösung von schwefels. Palladoxydul löst sich der zuerst entstehende braune Niederschlag wieder und neben etwas schwefels. Ammoniak (das durch Erwärmen mit etwas Barythydrat beseitigt werden kann) bildet sich *schwefels. Palladdiamin*, welches in farblosen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Prismen krystallisirt. — *Chlor-Palladdiamin*, wel-

Palladamine. ches schon Fehling untersucht hatte, erhält man leicht aus der ammoniakalischen Auflösung des gelben Chlor-Palladamins in farblosen schief-rhombischen Prismen, welche bei 120° unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser zu gelbem Chlor-Palladamin werden; letzteres Salz scheidet sich auch aus der Auflösung des Chlor-Palladdiamins bei Einwirkung jeder Säure, selbst der Kohlensäure, ab. — *Brom-Palladdiamin* erhält man aus der Lösung des Palladiumbromürs oder des Palladiumbromür-Ammoniaks oder des Brom-Palladamins in Ammoniak in grofsen, fast farblosen, kurzen schief-rhombischen Prismen, die an reiner Luft ziemlich beständig sind, unter dem Einflufs von Säuredämpfen aber sich durch Bildung von Palladaminsalz gelb färben. — Eine Lösung von Palladiumjodür oder von Jod-Palladamin in heifsem concentrirtem Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas oder unter öfterem Ersatz des Ammoniaks verdunstet, giebt farblose Krystalle von *Jod-Palladdiamin*, die an der Luft schnell unter gelblicher Färbung Ammoniak verlieren. — *Fluor-Palladdiamin* krystallisirt zuletzt nach dem Eindampfen der durch Einwirkung von Fluorsilber-Lösung auf Chlor-Palladamin erhaltenen Flüssigkeit, aus welcher sich während des Concentrirens ein brauner Niederschlag abscheidet und etwas Ammoniak frei wird (vgl. S. 386); wird zu jener Flüssigkeit noch vor der Zersetzung Ammoniak gesetzt, so erhält man beim Eindampfen die ganze Menge des Palladaminsalzes als Fluor-Palladdiamin. Dieses bildet farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche, auch im möglichst trockenen Zustande das Glas angreifende Krystalle von der Form der Bromverbindung. In der Lösung dieses Salzes bringt überschüssige Fluorwasserstoffsäure keine Fällung hervor; Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff fällen daraus in der Kälte langsam, in der Wärme rasch die entsprechenden Palladaminsalze. — Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung eines Palladdiaminsalzes nach kurzer Zeit *Fluorkiesel-Palladdiamin* in farblosen ziemlich grofsen, perlglänzenden Krystallschuppen, die gegen 160° hin gelb werden,

in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich sind; überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Lösung nicht. Palladamine.

Bei Zusatz von ammoniakfreiem Aethylamin zu einer Lösung von Palladiumchlorür entsteht ein röthlich-gelber krystallinischer Niederschlag, welchen Müller für PdCl + C_4H_7N hält; die farblose Lösung desselben in überschüssigem Aethylamin giebt bei Zusatz von Salzsäure einen blafsgelben, später krystallinisch und dunkelgelb werdenden Niederschlag, nach Müller's Vermuthung *Chlor-Palladäthylamin* $NPd(C_4H_5)H_2$, Cl. Das aus der farblosen Lösung dieses gelben Salzes in Aethylamin in farblosen Prismen auskrystallisirende Salz hält er für $NPd(C_4H_5)(C_4H_7N)H$, Cl. Wird Chlor-Palladamin mit wässerigem Aethylamin übergossen, entfärbt es sich bald und löst sich bei schwacher Erwärmung zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle, nach Müller's Vermuthung *Chlor-Palladäthyldiamin* $NPd(C_4H_7N)H_2$, Cl, giebt; aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure Chlor-Palladamin. — In Wasser fein vertheiltes Anilin fällt aus einer Lösung von Palladiumchlorür einen blafsgelben krystallinischen, in überschüssigem Anilin unlöslichen Niederschlag, nach Müller's Vermuthung *Chlor-Palladanilamin* $NPd(C_{12}H_7)H_2$, Cl; die entsprechende Jodverbindung entsteht als ein krystallinisches gelbes Pulver, wenn man fein vertheiltes Palladiumjodür mit in Wasser vertheiltem Anilin vermischt.

Neues Metall in Platinerz.

Genth (1) fand unter Platinerz-Körnern aus Californien weifse hämmerbare Metallkörner, die vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar waren und sich mit einem schwarzen Oxyd überzogen, sich in Borax lösten und damit eine farblose, nach dem Erkalten opalisirende Perle gaben; sie lösten sich in heifser Salzsäure, auch in Salpetersäure; letztere Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff braun gefällt. Genth sieht darin ein neues Metall.

(1) Aus Proceedings of the Philadelphia Acad. Nat. Sc., Dec. 1852, 209 in Sill. Am. J. [2] XV, 246; Chem. Gaz. 1853, 145; J. pr. Chem. LIX, 156; Pharm. Centr. 1853, 366.

Organische Chemie.

Allgemeines. Constitution der organischen Säuren.

Williamson (1) hat die Geschichte der Entdeckung der wasserfreien einbasischen organischen Säuren entwickelt, und dargelegt, in wie fern diese Entdeckung der Ansicht eine Stütze verleiht, die einbasischen Säuren leiten sich von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab, durch Substitution von 1 H durch ein sauerstoffhaltiges Radical bei den sog. Säurehydraten, durch Substitution von 2 H durch solche Radicale bei den wasserfreien Säuren.

Zum Verständnifs des Folgenden ist es erleichternd, die von Gerhardt und Williamson befolgte Schreibweise der Formeln zu berücksichtigen, wonach die Atomgewichte von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, den Metallen nur halb so grofs im Verhältnifs zu denen des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Schwefels gesetzt werden, als bisher gebräuchlich. Wir werden, wie jetzt vielfach geschieht, diese halb so grofsen Atomgewichte durch die kleinen Buchstaben h, n, cl, na, k u. s. w. bezeichnen, und unter H, N, Cl, Na, K die bisher angenommenen, mit den Aequivalentgewichten gleichbedeutenden Atomgewichte verstehen. Das sog. Essigsäurehydrat wäre nach der Ansicht, an die wir eben erinnerten, der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}O$ entsprechend con-

(1) Phil. Mag. [4] V, 381; Chem. Gaz. 1853, 136.

Constitution der organischen Säuren.

stituirt, die wasserfreie Essigsäure entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}O$. Für die Atomengruppe $C_4H_3O_2$ oder C_2h_3O, welche Gerhardt (1) als Acetyl bezeichnete, zieht Williamson, um Verwechselung mit der früher für die Atomengruppe C_4H_3 gleichfalls gebrauchten Benennung Acetyl zu vermeiden, den Namen *Othyl* vor.

Wrightson (2) hat diese Ansicht über die Constitution der Säuren bestritten, wie auch die damit nahe verwandte, von Williamson aufgestellte, dafs Alkohole Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$ seien, worin 1 H oder h durch ein sog. Alkoholradical vertreten sei, und Aether solches Wasser, worin 2 H oder 2 h in dieser Art vertreten seien. Er wirft der eben erwähnten Ansicht über die Constitution der Essigsäure vor, dafs sie die Zersetzung des essigs. Kalis durch den electrischen Strom, die Umwandlung des Cyanmethyls zu Essigsäure und die des essigs. Ammoniaks zu Cyanmethyl nicht naturgemäfs zu erklären vermöge, welche Zersetzungen und Umwandlungen sich hingegen nach Kolbe's Ansicht (3), die Essigsäure sei eine Methyl als Paarling enthaltende Säure $C_4H_4O_4 = HO, (C_2H_3)^\frown C_2, O_3$ sehr einfach erklären. Wrightson hält auch Williamson's und Gerhardt's Theorie über die Constitution der Alkohole und Aether für irrig. Er glaubt letztere Theorie darauf hin einer experimentalen Kritik unterwerfen zu können, dafs die Ansicht, das Wasser habe in Wirklichkeit die Constitution $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$ und der Methyläther die Constitution $\left.\begin{matrix}Ch_3\\Ch_3\end{matrix}\right\}O$, auch (für die Anhänger der Kolbe'schen Theorie der Säuren) die involvire, in der Essigsäure seien 2 Atome Methyl Ch_3 da anzunehmen, wo Kolbe Eins, C_2H_3, annimmt. Wäre nun das Essigsäurehydrat $h_2O, (Ch_3)_2{}^\frown C_2, O_3$, so wäre möglicherweise 1 Atom Ch_3 durch Aethyl (dann

(1) Jahresber. f. 1852, 444. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 88; Ann. Ch. Pharm. XC, 36. — (3) Jahresber. f. 1850, 343.

Constitution der organischen Säuren.

C_2h_5) oder Amyl (C_5h_{11}) zu substituiren, und z. B. die Existenz einer Säure $C_5H_5O_4 = h_2O, \left(\begin{matrix} C\,h_3 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right)^\frown C_2, O_3$ anzunehmen. Die Bildung einer solchen Säure könne man z. B. bei dem Kochen äquivalenter Mengen Cyanmethyl und Cyanäthyl mit Kalilösung erwarten. Wrightson kochte äquivalente Mengen Cyanäthyl und Cyanamyl mit weingeistiger Kalilösung, so dafs das Verdampfende stetig condensirt zurückflofs; hierbei aber bildeten sich nur Propionsäure (aus dem Cyanäthyl) und Capronsäure (aus dem Cyanamyl), nicht aber eine gemischte Säure $C_9H_9O_4 = h_2O, \left(\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right)^\frown C_2, O_3$. Hieraus schliefst er, die in den Radicalen der fetten Säuren als Paarlinge auftretenden Alkoholradicale seien darin in Einer Atomengruppe, nicht in zweien enthalten, und hiernach finde die Ansicht, in 1 Atom Wasser seien 2 Wasserstoffatome enthalten, keine Unterstützung.

Williamson (1) hat erläutert, dafs die von Wrightson als möglicherweise existirend betrachteten Säuren $C_5H_5O_4$, $C_9H_9O_4$ u. a. nach der von ihm und Gerhardt vertheidigten Ansicht nicht als existirend anzunehmen seien, da die Formeln derselben nach der von ihnen für die richtige gehaltenen Schreibweise $C_{2\frac{1}{2}}h_5O_2$, $C_{4\frac{1}{2}}h_9O_2$ u. s. f. werden würden, und dafs also die Nichtexistenz dieser Säuren nicht gegen ihre Säuretheorie spricht. Wrightson (2) hat dagegen erklärt, dafs seine Betrachtungsweise nur Williamson's Aethertheorie zum Gegenstand gehabt habe.

Ueber die Constitution der mehrbasischen Säuren.

In einem Zusatz zu ihren Untersuchungen über die wasserfreien Säuren (3) besprechen Gerhardt und Chiozza (4) namentlich die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PCl_5

(1) Phil. Mag. [4] VI, 204. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 418. — (3) Jahresber. f. 1852, 441 ff. — (4) Compt. rend. XXXVI, 1050; Instit. 1853, 253; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 290; J. pr. Chem. LIX, 449; Pharm. Centr. 1853, 483.

auf die mehrbasischen Säuren. Sie erinnern, dafs nach Gerhardt's Ansicht (1) die einbasischen Säuren sich auf den Typus Wasser H_2O_2 zurückführen lassen, wo bei Vertretung von 1 H durch 1 At. eines sauerstoffhaltigen Radicals ein s. g. Säurehydrat, bei Vertretung von 2 H durch 2 At. eines solchen Radicals eine wasserfreie einbasische Säure entsteht; dafs hingegen die s. g. Hydrate zweibasischer Säuren sich von dem Typus Wasser $\left\{\begin{matrix} H_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix}\right\}$ durch Vertretung von H_2 durch ein einziges untheilbares Atom eines sauerstoffhaltigen Radicals ableiten, und ein solches Säurehydrat durch Austreten von H_2O_2 zu wasserfreier Säure wird; z. B.

Ueber die Constitution der mehrbasischen Säuren.



$S_2O_4 . O_2$ $H_2 . O_2$	$S_2O_4 . O_2$	$C_8H_4O_4 . O_2$ $H_2 . O_2$	$C_8H_4O_4 . O_2$
Schwefelsäurehydrat	Wasserfreie Schwefelsäure	Bernsteinsäurehydrat	Wasserfreie Bernsteinsäure.

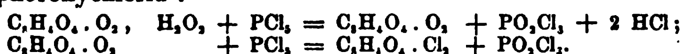
Eine Bestätigung dieser Ansichten finden sie in folgenden Thatsachen. Bei der Einwirkung der einer einbasischen Säure entsprechenden Chlorverbindung (des Chlorbenzoyls z. B.) auf ein Alkalisalz einer zweibasischen Säure (bernsteins. Natron) erhält man keine wasserfreie Doppelsäure (wie solche bei Einwirkung auf ein Alkalisalz einer einbasischen Säure entstehen), sondern eine Mischung von zwei einfachen wasserfreien Säuren (wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Bernsteinsäure). Da die Salze der zweibasischen Säuren alle die Elemente der entsprechenden wasserfreien Säure und aufserdem die Elemente eines Oxyds enthalten, finden zwei gesonderte Phasen bei der Reaction statt : erst Spaltung des Salzes zu wasserfreier Säure und zu Oxyd, und dann Einwirkung des so abgeschiedenen Oxyds auf die Chlorverbindung, wobei die andere wasserfreie Säure entsteht.

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Hydrate zweibasischer Säuren finden gleichfalls zwei Phasen statt, während die Einwirkung auf die Hydrate einbasischer

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 441.

Ueber die Constitution der mehrbasischen Säuren.

Säuren sich in Einer Phase vollendet. Bei Behandlung von 1 At. Bernsteinsäurehydrat mit 1 At. Phosphorsuperchlorid bildet sich wasserfreie Bernsteinsäure, Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid (1); die wasserfreie Bernsteinsäure giebt bei Behandlung mit einem zweiten Atom Phosphorsuperchlorid *Chlorsuccinyl* $C_8H_4O_4 . Cl_2$ und Phosphoroxychlorid :



$$C_8H_4O_4 . O_2 ,\quad H_2O_2 + PCl_5 = C_8H_4O_4 . O_2 + PO_2Cl_3 + 2\ HCl ;$$
$$C_8H_4O_4 . O_2 \quad + PCl_5 = C_8H_4O_4 . Cl_2 + PO_2Cl_3 .$$

Das Chlorsuccinyl bildet eine das Licht stark brechende, an feuchter Luft rauchende, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,39 spec. Gew., welche bei 190° siedet, aber sich bei längerem Sieden theilweise unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands zersetzt, so dafs die Dampfdichte nicht bestimmt werden konnte. Das Chlorsuccinyl wird an feuchter Luft zu krystallisirter Bernsteinsäure; mit Anilin bildet es unter heftiger Einwirkung Succinanilid; bei Einwirkung auf wasserfreien Weingeist tritt Temperaturerhöhung, Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung von Bernsteinsäureäther ein.

Eine ähnliche Verbindung, das *Chlorpyrocitryl* $C_{10}H_4O_4$, Cl_2, wurde aus wasserfreier Pyrocitronsäure (Citraconsäure) erhalten; auch es ist ein rauchendes, das Licht stark brechendes, dem Chlorsuccinyl ähnlich riechendes Oel vom spec. Gew. 1,4 bei 15°, welches bei 175° kocht, sich aber noch leichter als das Chlorsuccinyl zersetzt. Durch Alkohol wird es sogleich zu Pyrocitronsäureäther, durch Anilin zu glimmerartigen Blättchen von Itaconanilid.

Bei ähnlichen Versuchen über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Camphersäure, Weinsäure, Fettsäure u. a. konnte die erste Phase der Zersetzung leicht bewerkstelligt werden, aber die diesen zweibasischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen liefsen sich nicht isoliren, da ihr Siedepunkt weit über ihrer Zersetzungstemperatur liegt.

(1) Gerhardt und Chiozza bezeichnen dieses als *Chlorphosphoryl*.

Ueber die Constitution der mehrbasischen Säuren.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf unorganische Säuren (wasserfreie Hydrate, oder an Basen gebundene) tritt ein Austausch zwischen dem Sauerstoff der Säure oder Base und einem Theil des Chlors ein, unter steter Bildung von Phosphoroxychlorid. Bei der Destillation von Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsuperchlorid erhält man eine stark rauchende Flüssigkeit, welche Phosphoroxychlorid und wasserfreie Schwefelsäure enthält. Bei dem Ueberleiten von Phosphorsuperchlorid über schwefels. Quecksilberoxyd bildet sich Quecksilberchlorid und eine flüchtige Flüssigkeit, wahrscheinlich eine Mischung von Phosphoroxychlorid und Regnault's *acide chlorosulfurique* $S_2O_4Cl_2$ (1); zugleich sich entwickelndes Chlor und schweflige Säure leiten Gerhardt und Chiozza von einer secundären Zersetzung der letztern Verbindung ab. — Bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Wolframsäure geht Phosphoroxychlorid über, mit etwas Chlorwolfram und Wolframoxychlorid $W_2O_4Cl_2$ (2) verunreinigt; der gröfste Theil des Wolframs bleibt im Rückstand, welcher mit Wasser Chlorwasserstoff und ein Gemenge von Wolframsäure und blauem Wolframoxyd giebt. — Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreie Phosphorsäure entsteht reines Phosphoroxychlorid. — Die von Persoz und Bloch (3) als Verbindungen wasserfreier Säuren mit Phosphorsuperchlorid betrachteten Körper sind nach Gerhardt und Chiozza nur Phosphoroxychlorid oder Mischungen desselben mit andern Chlorverbindungen.

Ueber die Constitution der Aldehyde.

Chiozza (4), an Gerhardt's Ansicht über die Constitution der Aldehyde (5) sich anlehnend, hofft, dafs sich die Aldehyde durch die Chlorverbindungen der entsprechenden Radicale darstellen lassen. Beim Zusatz von Chlor-

(1) Gerhardt und Chiozza nennen diese Verbindung *Chlorsulfuryl*. — (2) Sie nennen diese Verbindung *Chlorwolframyl*. — (3) Jahresber. f. 1849, 244. — (4) Compt. rend. XXXVI, 681; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 221; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 232. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 432.

Ueber die Constitution der Aldehyde.

benzoyl zu wohlgetrocknetem Wasserstoffkupfer tritt heftige Reaction ein, ein Theil des Wasserstoffkupfers wird zu Kupferchlorür, während ein anderer sofort durch die stattfindende Erwärmung zersetzt wird; bei nachheriger Behandlung der Masse mit heifsem Wasser, um das überschüssige Chlorbenzoyl zu zerlegen, zeigt der Rückstand den reinen und deutlichen Geruch nach Bittermandelöl. Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ wirkt auf Wasserstoffkupfer noch heftiger ein, und die Bedingungen liefsen sich nicht auffinden, eine genügende Menge Aldehyd zu erhalten, dessen Bildung unter diesen Umständen Chiozza vermuthet. Die Bildung des Bittermandelöls und des Aldehyds tritt nach ihm hierbei ein gemäfs den Gleichungen



$$C_{14}H_5O_2, Cl + Cu_2H = Cu_2Cl + C_{14}H_5O_2, H;$$



$$C_4 H_3O_2, Cl + Cu_2H = Cu_2Cl + C_4 H_3O_2, H.$$

Ueber die Constitution der Acetone.

Auch die Acetone, hinsichtlich deren Constitution er gleichfalls Gerhardt's Ansichten (1) theilt, hofft Chiozza (2) synthetisch darstellen zu können, durch die Einwirkung der Chlorverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale auf die Verbindungen von Metallen mit Alkoholradicalen, z. B. des Chloracetyls auf Zinkmethyl:



$$C_4H_3O_2, Cl + ZnC_2H_3 = ZnCl + C_2H_3, C_4H_3O_2.$$

Städeler hat eine bis jetzt nur auszugsweise bekannt gewordene (3) Untersuchung über die Constitution der Acetone überhaupt und über Derivate des Acetons der Essigsäure ausgeführt. Er entscheidet sich für die Anschauungsweise, die Acetone als Aldehyde zu betrachten, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Aetherradicals vertreten sei (4); das gewöhnliche Aceton $C_6H_6O_2$ z. B. als Aldehyd, in welchem 1 H durch 1 C_2H_3 vertreten.

(1) Jahresber. f. 1852, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 233. — (3) Aus den Nachrichten von d. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 1853, Nr. 9, 121 in Pharm. Centr. 1853, 433; Chem. Gaz. 1853, 341; Instit. 1853, 273. — (4) Ueber die Betrachtung der Acetone als Aldehydverbindungen vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544; über die Constitution der Acetone auch Jahresber. f. 1851, 512 u. f. 1852, 432.

Städeler hebt hervor, dafs das gewöhnliche Aceton in seinen Verbindungs- und Zersetzungsverhältnissen die gröfste Aehnlichkeit mit den Aldehyden und namentlich mit dem Bittermandelöl zeige, wie diese eine der Milchsäure und Mandelsäure homologe gepaarte Ameisensäure bilde, mit Ammoniak sich in eine dem Amarin zur Seite stehende organische Base verwandle, bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff schwefelhaltige basische Verbindungen gebe. Er theilt ferner mit, dafs in dem Aceton sich sämmtliche Wasserstoffäquivalente durch Chlor ersetzen lassen, und dafs diese chlorhaltigen Substitutionsproducte nicht nur direct aus dem Aceton entstehen, sondern auch aus vielen andern organischen Substanzen (Chinasäure, Gallussäure, Citronsäure, Salicylsäure, Catechusäure, Muskelfleisch, Stärke, Zucker u. a.), wenn sie mit Salzsäure und chlors. Kali oder mit Salzsäure und Braunstein der Destillation unterworfen werden. Städeler betrachtet die Bildung von Aceton durch Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim und Kleber als hiermit in Zusammenhang stehend; das Aceton tritt in den letzteren Fällen in Gesellschaft verschiedener Aldehyde und der diesen entsprechenden Säuren auf. Das Aceton hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Aldehyd der Propionsäure, mit welchem ersteres indefs nur isomer, nicht identisch ist; Städeler überzeugte sich, dafs bei nicht allzu stürmischer Einwirkung oxydirender Substanzen auf Aceton wirklich Propionsäure gebildet wird. — Als polymere Modification des Acetons betrachtet Städeler den Xylit (1), welchem wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zukomme.

Ueber die Constitution der Acetone.

Die von Städeler specieller untersuchten Derivate des Acetons sind folgende :

Chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons erhält man durch Eintragen von chlors. Kali in eine Mischung von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 498.

Ueber die Constitution der Acetone.

Aceton und mäfsig concentrirter Salzsäure, wobei sie sich bald in schweren ölartigen Tropfen abscheiden. Je geringer ihr Gehalt an Chlor, um so unerträglicher riechen sie und um so heftigere Entzündung bewirken sie auf der Haut. Die an Chlor ärmeren werden durch Kali unter Ausscheidung harzähnlicher Substanzen gebräunt, die an Chlor reicheren auf Zusatz von Kali nicht verändert; ein ähnliches Verhalten findet gegen concentrirte Schwefelsäure statt. Diese Substitutionsproducte sind in kaltem Wasser viel reichlicher löslich als in heifsem, so dafs eine kalt gesättigte Lösung sich schon bei der Wärme der Hand trübt und bei 50 bis 60° der gröfste Theil des Gelösten in schweren farblosen Tropfen abgeschieden wird. Dafs solche Verbindungen auch aus andern Substanzen als Aceton entstehen, wurde S. 397 bereits angegeben. Ohne Mitwirkung des Sonnenlichts gelingt es nicht, mehr als 5 Aeq. Wasserstoff im Aceton gegen Chlor auszuwechseln. — Das fünffach-gechlorte Aceton $C_6HCl_5O_2$ ist eine ziemlich leicht bewegliche, brennend gewürzhaft schmeckende, dem Chloral ähnlich riechende farblose Flüssigkeit von 1,6 bis 1,7 spec. Gew., die bei — 20° noch nicht erstarrt, sich langsam an der Luft verflüchtigt und bei etwa 190° siedet; sie bildet mit 8 Aeq. Wasser eine in rhombischen Tafeln krystallisirende, bei 16° schmelzende Verbindung; die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. — Als sechsfach-gechlortes Aceton betrachtet Städeler die von Plantamour (1) bei Einwirkung von Chlor auf Citronsäure im Sonnenlicht erhaltene Verbindung; für die Zusammensetzung der letzteren hatte Plantamour $C_8Cl_8O_3$, für die des krystallinischen Hydrats $C_8Cl_8O_3 + 3HO$ angenommen; Städeler schlägt, als die Zusammensetzung eben so gut ausdrückend, die Formeln $C_6Cl_6O_2$ und $C_6Cl_6O_2 + 2\ HO$ vor.

Bei dem freiwilligen Verdunsten einer Auflösung von Ammoniak in Aceton bleibt ein farbloser syrupartiger, auch

(1) Berzelius' Jahresber. XXVI, 428.

bei starker Abkühlung nicht krystallisirender Rückstand, welcher in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, beim Kochen mit Kali nicht gebräunt wird, und Silbersalze in gleicher Weise wie Aldehyd-Ammoniak reducirt. — Bei dem Aufbewahren geht diese Verbindung durch freiwillige Zersetzung allmälig in eine organische Base, *Acetonin*, über, die sich schneller bildet, wenn mit Ammoniak gesättigtes Aceton in einem verschlossenen Glasrohr auf 100° erhitzt wird. Das Acetonin ist eine farblose, alkalisch reagirende, eigenthümlich und etwas urinös riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, die sich leicht in Aether, Weingeist und Wasser löst. Die wässerige Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen vorübergehend milchig; Kali scheidet daraus das Acetonin in ölförmigen Tropfen wieder ab. Das Acetonin hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2$ und steht mithin in demselben Verhältnifs zum Aceton, wie das Amarin zum Bittermandelöl; Städeler betrachtet es hiernach als wahrscheinlich, dafs die Substanz, aus welcher das Acetonin sich bildet, mit letzterem isomer sei und zu ihm in dem Verhältnifs stehe, wie das Hydrobenzamid zum Amarin. Das Platindoppelsalz des Acetonins, $C_{18}H_{18}N_2, HCl + PtCl_2$, krystallisirt in orangegelben glänzenden vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche, die unlöslich in Aether, löslich in Wasser und in siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist sind. Zweifach-oxals. Acetonin $C_{18}H_{18}N_2$, HO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + 2 HO krystallisirt aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung in zarten weifsen Prismen, die sich leicht in Wasser, nicht in Aether lösen, bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren und sich in etwas stärkerer Hitze zersetzen.

Ueber die Constitution der Acetone.

Aus einer Mischung von Aceton, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak setzt sich allmälig eine Verbindung in gelblichen Krystallen ab, für welche Hlasiwetz (1) die Formel $C_{30}H_{26}N_3S_9$ aufgestellt hatte. Städeler betrachtet die-

(1) Jahresber. f. 1850, 394.

Ueber die Constitution der Acetone. selbe, unter Berücksichtigung der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch wässeriges Ammoniak, als das Sulfhydrat einer schwefelhaltigen organischen Base, des *Carbothiacetonins* $C_{20}H_{18}N_2S_4$, zu deren Bildung sich 3 Atome Aceton mit 2 Atomen Kohlensulfid-Ammonium unter Ausscheidung von 6 Atomen Wasser zersetzen. — Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Aceton entsteht eine schwefelhaltige, von Städeler als *Thiacetonin* bezeichnete Base, welche er als wahrscheinlich nach der Formel $C_{18}H_{19}NS_4$ zusammengesetzt und mit Zeise's *Akcethin* (1) identisch betrachtet. Das Thiacetonin krystallisirte in gelblichen glänzenden Rhomboëdern, reagirte alkalisch, löste sich leicht in verdünnten Säuren, Aether, Weingeist und Aceton, ziemlich schwer in Wasser; es scheint sich auch beim Kochen einer weingeistigen Lösung von Carbothiacetonin-Sulfhydrat zu bilden.

Aus dem Aceton entsteht eine als *Acetonsäure* bezeichnete Säure $C_8H_8O_6 = HO, C_8H_7O_5$ in gleicher Weise, wie die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl. Die Acetonsäure krystallisirt in Prismen, schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, und schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen entwickelt sie Aceton; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter reichlicher Gasentwickelung. Mit Basen bildet sie krystallisirbare Salze. Das Zinksalz $ZnO, C_8H_7O_5 + 2 HO$ (das Krystallwasser entweicht etwas über 100°) ist dem milchs. Zinkoxyd sehr ähnlich, löst sich aber selbst in kochendem Wasser nur wenig. Das Barytsalz $BaO, C_8H_7O_5$ ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung und bildet kleine weifse Prismen oder atlasglänzende langfaserige Krystallmassen, die schon im leeren Raume das

(1) Berzelius' Jahresber. XXIV, 632 ff.

Krystallwasser verlieren. Ein Silbersalz liefs sich nicht erhalten; aus einer mäfsig concentrirten Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure schied sich auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd allmälig metallisches Silber in dunklen Flocken ab. — Eine dem Alanin ähnliche Base wurde bei der Zersetzung des Acetons durch Blausäure und Salzsäure nicht gebildet. Ueber die Constitution der Acetone.

Städeler betrachtet noch die Reihe der gepaarten Ameisensäuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_6$, als deren jetzt bekannte Glieder er Glycinsäure (Homolactinsäure) $C_4H_4O_6$, Milchsäure $C_6H_6O_6$, Acetonsäure $C_8H_8O_6$ und Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$ aufzählt. Er macht darauf aufmerksam, dafs aus den isomeren Aldehyden und Acetonen wahrscheinlich auch isomere Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_6$ entstehen müssen, und hält es für möglich, dafs der Unterschied der beiden Modificationen der Milchsäure auf einem solchen Verhältnifs beruhe.

Cyanverbindungen. Blausäure.

B. Sandrock (1) hat Versuche über die Darstellung von Blausäure angestellt, welche diesem schon so vielfach besprochenen Gegenstand nichts Wesentliches oder Mittheilenswerthes zufügen.

Cyannickel-Cyankalium.

Rammelsberg (2) hat die Krystallform mehrerer Cyandoppelsalze untersucht. *Cyannickel-Cyankalium* bildet orangerothe durchscheinende Krystalle von der Zusammensetzung NiCy, KCy + HO und monoklinometrischer Form, mit den Flächen $\infty P . 0 P . (P \infty) . \infty P \infty$; Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 1,9465 : 2,3453, Winkel der beiden letzteren Axen = 72° 50′; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 56° 32′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 48° 32′, $0 P : \infty P$ = 98° 2′; gewöhnlich herrscht 0 P vor; Zwillinge zeigen sich mit

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 289; Pharm. Centr. 1853, 334. — (2) Pogg. Ann. XC, 35. —

der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞. — Für die verschiedenen Arten des *Halb-Cyankupfer-Cyankaliums* ermittelte Rammelsberg Folgendes. Die Verbindung Cu_2Cy, KCy bildet lange dünne Krystalle, anscheinend rhombisch, mit den Flächen ∞ P . ∞ P̆ ∞ . P . P̄ ∞ (von den Flächen P tritt gewöhnlich nur die halbe Anzahl auf); Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7522 : 1 : 0,6293; ∞ P : ∞ P = 106° 6′, P : P in den Endkanten 128° 28′ und 109° 24′, in den Seitenkanten 92° 28′. Die Verbindung Cu_2Cy, 3 KCy bildet farblose durchsichtige Rhomboëder, von 103° 2′ Endkantenwinkel (wonach die Hauptaxe = 0,8947), an denen selten noch 0 P sichtbar ist.

Halb-Cyankupfer-Cyankalium.

Verbindungen des Cyans mit Kupfer.

A. Dufau (1) hat, bei vergeblichen Versuchen Kupfercyanid darzustellen, die nachstehenden noch nicht bekannten Verbindungen des Kupfers mit Cyan erhalten.

Kupfercyanürcyanid. *a.* Cu_2Cy, CuCy, HO. Man erhält diese Verbindung beim Fällen einer ziemlich verdünnten Lösung von Cyankalium oder von Blausäure mit einer ebenfalls verdünnten Lösung eines Kupfersalzes, in der Art, dafs ein grofser Theil des letzteren unzersetzt bleibt; oder wenn man Blausäure in Kupferoxydhydrat leitet, das in Wasser suspendirt ist, wo zuerst ein gelber, unter Cyanentwickelung rasch grün werdender Niederschlag entsteht. Der so erhaltene grüne, etwas krystallinische Niederschlag hat obige Formel; er verliert bei 100° sein Wasser, bei höherer Temperatur wird er zu Kupfercyanür. In Cyankalium ist er leicht löslich; die farblose oder schwach bläuliche Flüssigkeit gesteht bald zu einer perlmutterglänzenden Krystallmasse von Kupfercyanür-Cyankalium, das sich unter Cyanentwickelung bildet. Durch Aetzkali wird das Kupfercyanürcyanid in Kupferoxyd und Kupfercyanür-Cyankalium verwandelt; Säuren scheiden daraus weifses Kupfercyanür ab, indem sich unter Blausäureentwickelung ein

(1) Compt. rend. XXXVI, 1099; J. pr. Chem. LIX, 498; Pharm. Centr. 1853, 488; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 278; Chem. Gaz. 1853, 326.

Kupferoxydsalz bildet. Ammoniak löst es leicht zu einer blauen, bei freiwilligem Verdampfen grüne Nadeln der Verbindung Cu_2Cy, CuCy, 2 NH_3 absetzenden Flüssigkeit. — *b.* 2 Cu_2Cy, CuCy, HO. Entsteht bei fast vollständiger Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration als olivengelbes, amorphes Pulver. Die Verbindung geht leicht wie die vorige in der Wärme oder bei überschüssiger Blausäure in Kupfercyanür über. Verbindungen des Cyans mit Kupfer.

Kupfercyanürcyanid-Ammoniak : *a.* Cu_2Cy, CuCy, NH_3, HO. Fällt man ein Kupferoxydsalz mit Cyanammonium, so hat der bläulichgrüne Niederschlag die vorstehende Formel; er ist amorph, wenig löslich in kaltem Wasser, beim Kochen damit verwandelt er sich, unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von Kupfercyanür, in lösliches Kupfercyanür-Ammoniak. Bei 100° verliert er Wasser und Ammoniak, in etwas höherer Temperatur verwandelt er sich leicht in Kupfercyanür. — *b.* Cu_2Cy, CuCy, 2 NH_3. Die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung setzt bei freiwilligem Verdunsten schön grüne Nadeln von dieser Formel ab. Leichter erhält man sie, wenn man Blausäuregas zu Kupferoxyd leitet, welches in Ammoniak suspendirt ist; es löst sich zuerst das überschüssige Kupferoxyd, sodann bilden sich glänzende grüne Nadeln, deren Menge rasch zunimmt. Auch beim Verdunsten der Auflösung von Kupfercyanür in Ammoniak bei Luftzutritt entsteht die nämliche Verbindung. — *c.* Cu_2Cy, CuCy, 3 NH_3. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung der vorigen Verbindung mit gasförmigem Ammoniak, so erhält man beim Erkalten blaue Nadeln oder krystallinische Blättchen der Verbindung mit 3 Aeq. Ammoniak. An der Luft wird sie unter Ammoniakverlust grün.

Kupfercyanür-Cyanammonium, Cu_2Cy, $CyNH_4$ entsteht, wenn man in Ammoniak suspendirtes Kupferoxyd mit blaus. Gas übersättigt, bis die anfangs entstehenden grünen Krystalle unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. — Beim Verdampfen und langsamem Erkalten

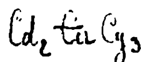
erhält man schöne, farblose, prismatische Nadeln des obigen Doppelsalzes, das wie die entsprechende Kaliumverbindung in Wasser wenig löslich ist. Bei 100° verliert es blaus. Ammoniak; in nur wenig höherer Temperatur verwandelt es sich in reines Kupfercyanür.

Cyanverbindungen des Cadmiums.

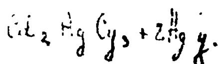
Ueber das Verhalten von Cyankalium zu Cadmiumlösungen liegen widersprechende Angaben vor (1). E. Schüler (2) beobachtete, dafs reines wässeriges Cyankalium in einer Lösung von Chlorcadmium, doch nur wenn diese nicht zu verdünnt und möglichst neutral war, einen voluminösen weifsen, in überschüssigem Cyankalium leicht löslichen Niederschlag gab, welcher nach dem Auswaschen ein amorphes Pulver bildete, an der Luft sich nicht veränderte, bei Luftzutritt erhitzt braun und dann schwarz wurde, wobei sich ein brauner Anflug von Cadmiumoxyd bildete, in einer Glasröhre erhitzt diese, ohne Wasser auszugeben oder Cadmiumoxyd zu bilden, mit einem Cadmiumspiegel bedeckte, sich in Salzsäure unter Blausäureentwickelung löste, und dessen Cadmiumgehalt der Formel CdCy entsprach. — Frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat löst sich in überschüssiger Blausäure nur sehr schwierig, rasch aber unter Entwickelung von Kohlensäure und Cyangas bei Zusatz von frisch gefälltem kohlens. Kupferoxyd. Hört man mit dem Zusatz der letzteren Substanz auf, ehe noch das Cadmiumoxyd vollständig gelöst ist, so bleibt ein lavendelblauer Rückstand, der sich in kochendem Wasser theilweise (unter Hinterlassung von reinem Cadmiumoxyd) zu einer Flüssigkeit löst, welche sich schnell trübt und eine zähe milchige, nach dem Erkalten krystallinische Substanz ausscheidet, anscheinend ein Gemenge von zwei verschiedenen Salzen. Wurde kohlens. Kupferoxyd bis zur vollständigen Lösung des Cadmiumoxyds zugesetzt, so erhält man eine zuerst farblose Flüssigkeit, die in der

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 340. — (2) In der S. 367 angef. Abhandl.

Cyanverbindungen des Cadmiums. Kälte allmälig, bei 20 bis 25° rascher purpurroth wird und nach dem Concentriren bei 100° bald schmutzig braunrothe Krystalle ausscheidet. Letztere Verbindung ist schwerlöslich in kaltem Wasser; aus der Lösung in wenig kochendem Wasser scheidet sie sich als rothe klebrige Masse ab, die nur allmälig zu einem Haufwerk von Krystallen wird; aus vielem kochendem Wasser umkrystallisirt bildet sie rosenrothe glänzende schief-rhombische Säulen, die an der Luft und noch bei 150° sich nicht verändern, bei höherer Temperatur undurchsichtig werden, dann schmelzen und sich rasch zersetzen, und die Zusammensetzung 2 CdCy + Cu_2Cy ergaben. Läfst man Cadmiumoxydhydrat neben Kupferoxydhydrat sich in Blausäure lösen und die farblose Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so scheiden sich farblose glänzende schief-rhombische Prismen ab, von der Zusammensetzung 2 CdCy + CuCy, welche bei 100° 18,4 pC. an Gewicht verlieren und zu einem feinen Mehl zerfallen. — Aus einer Lösung von Cadmiumoxydhydrat und Quecksilberoxyd in Blausäure erhält man weifse undurchsichtige luftbeständige rectanguläre Prismen von der Zusammensetzung 2 CdCy + 3 HgCy, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind.







Ferrocyanwasserstoffsäure. Vermischt man, nach Liebig (1), eine kalt gesättigte Lösung von Blutlaugensalz in kleinen Portionen mit dem gleichen Volum eisenfreier Salzsäure, so entsteht ein schneeweifser, kalifreier Niederschlag von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, die sich fast ohne Verlust mit Salzsäure auswaschen läfst. Nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein krystallisirt man sie durch Auflösen in Alkohol und Ueberschichtung mit Aether um.

Ferro- und Ferridcyanverbindungen des Silbers. O. B. Kühn (2) hat Versuche über das Verhalten von Ferro- und Ferridcyankalium gegen salpeters. Silberoxyd und Silberoxyd beschrieben, hinsichtlich welcher wir,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 127. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 84; Zeitschr. Pharm. 1853, 10. 65.

da die Abhandlung keinen Auszug gestattet, auf die Quelle verweisen müssen.

Nitroprussid-Verbindungen.

E. W. Davy (1) hat gefunden, dafs sich auf folgenden Wegen, aufser dem von Playfair angegebenen, ebenfalls Nitroprussidverbindungen erzeugen lassen. Sehr leicht durch Einwirkung von 3½ Theilen Salzsäure, mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt, auf ein Gemenge von 1 Th. Blutlaugensalz mit 2 bis 3 Th. chlors. Kali bei gewöhnlicher Temperatur; oder bei Einwirkung einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure auf Blutlaugensalz bei 33 bis 43°; oder auch beim Stehen einer wässerigen Lösung von Blutlaugensalz und chlors. Kali im Sonnenlicht, nicht im Dunkeln.

J. B. Enz (2) empfiehlt zur Darstellung von Nitroprussidkalium, die nach der Zersetzung des Blutlaugensalzes durch Salpetersäure mit kohlens. Alkali neutralisirte Flüssigkeit fast zur Trockne zu verdampfen und mit Alkohol oder besser mit Aetherweingeist auszuziehen, wo beim freiwilligen Verdunsten des Auszugs sich rubinrothe Prismen ausscheiden, die nach einmaliger Umkrystallisation fast rein seien.

S. g. Schwefelcyan.

C. Völckel (3) hat den gelben Körper, der durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyankalium entsteht, von neuem der Analyse unterworfen. Nach Jamieson's Untersuchung (4), die mit einem sehr lange mit siedendem Wasser behandelten Product angestellt war, ist seine Formel $C_4N_2HS_4 + HO$. Völckel beobachtete beim Kochen des gelben Körpers mit Wasser, wie Jamieson, die Bildung einer geringen Menge von Schwefelblausäure, Schwefelwasserstoff und eines in Wasser löslichen, gelben schwefelhaltigen Körpers; er fand für die so behandelte Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie Jamieson. Indem Völckel nun die nicht mit Wasser ausge-

(1) Phil. Mag. [4] VI, 11; J. pr. Chem. LIX, 502. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 289. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 125; Pharm. Centr. 1854, 160. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 491

kochte Verbindung nach völligem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure löste, die gelbe Lösung mit Wasser fällte und die ausgeschiedenen gelben Flocken, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auskochen mit absolutem Alkohol, der Elementaranalyse unterwarf, erhielt er 20,20 bis 20,31 pC. Kohlenstoff, 0,90 bis 0,91 pC. Wasserstoff und 54,26 pC. Schwefel, Zahlen, welche der Formel $C_4N_2HS_4$ entsprechen. Diese Formel weicht von der von Jamieson gefundenen nur um 1 Aeq. Wasser ab, welches beim Kochen des gelben Körpers mit Wasser aufgenommen wird. Völckel hält es für wahrscheinlich, dafs das sogenannte Schwefelcyan aus Schwefelblausäure durch Wasserstoffentziehung entstehe, sofern die Formel desselben von der von 2 At. Schwefelblausäure um 1 At. Wasserstoff differirt, welches es weniger enthält. S. g. Schwefelcyan.

J. Löwe (1) giebt an, dafs bei längerem Kochen von Ferrocyankalium mit Schwefelkalium, oder mit Schwefelblumen und kohlens. Kali, unter Fällung von Schwefeleisen fast die ganze Menge des ersteren Salzes in Schwefelcyankalium übergehe. Schwefelcyankalium.

In einer Abhandlung über electrochemische Zersetzungen giebt Martens (2) an, dafs bei der Electrolyse der Lösungen organisch-saurer Salze durch einen kräftigen galvanischen Strom die Säure durch den aus dem Wasser abgeschiedenen Sauerstoff eine langsame Verbrennung erleiden könne. So werde Kohlensäure am positiven Pole entwickelt bei der Electrolyse der Lösungen von oxals. Kali und von ameisens. Kali; bei der Electrolyse einer Lösung von neutralem weins. Kali enthalte das am positiven Pol entwickelte Gas Kohlensäure und Kohlenoxyd. Säuren und dahin Gehöriges.

S. Hausmann und J. Löwenthal (3) haben ver- Oxalsäure.

(1) J. pr. Chem. LX, 478. — (2) Instit. 1853, 117. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 104; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 69; J. pr. Chem. LXI, 188.

Oxalsäure. schiedene Salze der Oxalsäure untersucht. — Wässerige Oxalsäure löst von metallischem Zinn auch in der Wärme kaum eine Spur auf. Oxalsäure fällt aus wässerigem Zinnchlorür fast alles Zinn als weifses krystallinisch-pulveriges *oxals. Zinnoxydul*, welches selbst bei 160 bis 180° noch 2 bis 3 pC. Wasser zurückhält, abgesehen von diesem die Zusammensetzung SnO, C_2O_3 besitzt; dasselbe ist luftbeständig, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Oxalsäure, schwer löslich in kalten verdünnten Säuren, leicht löslich in warmer Salzsäure und in warmen Lösungen von Ammoniaksalzen. Durch Lösen dieses Salzes im frisch-gefällten Zustand in einer heifsen concentrirten Lösung von neutralem oxals. Kali erhält man oxals. Zinnoxydul-Kali, welches in wasserklaren Säulen SnO, KO, 2 C_2O_3 + HO krystallisirt, in heifsem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weingeist nicht löslich ist, süfs und hintennach scharf schmeckt, Lackmus röthet und sich an der Luft und bei 100° nicht verändert. Oxals. Zinnoxydul-Natron läfst sich in entsprechender Weise darstellen und zeigt ähnliche Eigenschaften. Oxals. Zinnoxydul-Ammoniak erhält man durch Auflösen des oxals. Zinnoxyduls in einer kochenden concentrirten Lösung von oxals. Ammoniak und Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Weingeist in langsam auskrystallisirenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die süfs schmecken, an der Luft verwittern, in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich sind; es ergab die Zusammensetzung SnO, NH_4O, 2 C_2O_3 + HO; aus der concentrirten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen oxals. Zinnoxydul aus. — Frisch gefälltes Zinnoxydhydrat löst sich in warmer wässeriger Oxalsäure leicht zu einer am Licht sich bläuenden, im Dunkeln sich wieder entfärbenden Flüssigkeit, welche, wenn nicht ganz mit Zinnoxyd gesättigt, nach dem Eindampfen glänzend weifse Blättchen von veränderlichem, beim Umkrystallisiren stets abnehmendem Zinnoxydgehalt giebt. Die mit Zinnoxyd gesättigte Lösung sieht etwas milchig aus und giebt beim Eindampfen nur eine amorphe

Masse mit 72 bis 80 pC. Zinnoxyd; bei Behandlung derselben mit Wasser wird vorzugsweise Oxalsäure aufgelöst. Die oxals. Lösung des Zinnoxyds giebt mit vielen neutralen Alkalisalzen (aber nicht mit oxals. Ammoniak) weiſse, in Wasser lösliche Niederschläge, ebenso mit Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure in der Kälte (der durch Chlorammonium und der durch kalte Salpetersäure gefällte Niederschlag ergaben die Zusammensetzung 6 SnO_2, $C_2O_3 + 6 HO$); Alkalien und kohlens. Alkalien geben darin weiſse Niederschläge, die in Berührung mit der Flüssigkeit nach einiger Zeit ihre Löslichkeit in Wasser verlieren; Ammoniak giebt weiſse, in Wasser und überschüssigem Ammoniak lösliche Niederschläge, die sich aus der letzteren Lösung allmälig wieder abscheiden. — *Oxals. Manganoxydul*, durch Zersetzen von kohlens. Manganoxydul mit Oxalsäure bereitet und bei 100° getrocknet, ergab die Zusammensetzung MnO, $C_2O_3 + 2 HO$; *oxals. Kupferoxyd*, aus schwefels. Kupferoxyd durch Oxalsäure gefällt, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung CuO, $C_2O_3 + HO$; das aus salpeters. Silberoxyd durch Oxalsäure gefällte *oxals. Silberoxyd* hält 2 pC. Wasser hartnäckig zurück, und ergab abgesehen von diesem die Zusammensetzung AgO, C_2O_3. Oxalsäure.

Aepfelsäure. Pasteur (1) erkannte die Salze der von Winckler aus dem Saft unreifer Weintrauben erhaltenen und von ihm als Paracitronsäure benannten, im vorigen Jahresbericht S. 465 bei Aepfelsäure erwähnten Säure ihrer Krystallform nach als Salze der gewöhnlichen Aepfelsäure. Winckler (2) beharrt indeſs dabei, die Paracitronsäure als eine eigenthümliche Säure zu betrachten. — Nach Garot (3) enthalten die Blätter der gemeinen Esche reichlich äpfels. Kalk. — Zur Darstellung des sauren äpfels. Kalks aus Vogelbeersaft empfiehlt Alex. Müller (4), in dem von Lie-

(1) J. pharm. [3] XXIV, 75. — (2) Neues Jahrb. d. Pharmacie, I, 75. — (3) J. pharm. [3] XXIV, 308; Pharm. Centr. 1853, 831. — (4) J. pr. Cem. LX, 477.

Aepfelsäure. big angegebenen Verfahren statt der Salpetersäure Schwefelsäure anzuwenden: von dem gewonnenen rohen neutralen äpfels. Kalk die eine Hälfte in dem 6- bis 10fachen Volum Wasser erwärmt mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zu zersetzen, dann die andere Hälfte zuzusetzen, einmal aufkochen und die colirte Flüssigkeit krystallisiren zu lassen.

Bei seinen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper hat Pasteur (1) Belege dafür mitgetheilt, dafs an den Krystallen optisch-wirksamer Substanzen, an welchen bisher noch keine hemiëdrischen Flächen beobachtet wurden, sich solche durch Zusätze zur Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle sich abscheiden, hervorbringen lassen. Wir theilen hier die Thatsachen mit, welche er in dieser Hinsicht für Verbindungen der optisch-wirksamen Aepfelsäure aufgefunden hat.

Der *saure äpfels. Kalk*, welcher aus Wasser krystallisirt niemals hemiëdrische Flächen zeigt, ist mit solchen versehen, wenn man ihn aus der Lösung in Salpetersäure krystallisiren läfst. Er zeigt dann (2) die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P} 2 \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, 2 \breve{P} \infty \,.\, \frac{P}{2}$ (welches letztere Sphenoïd stets vorn oben rechts u. s. w. auftritt, wenn ∞P mit der Makrodiagonale dem Beobachter zugewendet ist); Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,89667 : 0,897902; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 124^{\circ}24'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 129^{\circ}20'$, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty = 93^{\circ}8'$; die aus der Lösung in schwacher Salpetersäure gebildeten Krystalle sind in der Richtung der Brachydiagonale prismatisch ausgebildet und zeigen $\frac{P}{2}$ nur untergeordnet, die aus der Lösung in stärkerer Salpetersäure gebildeten Kry-

(1) In der S. 194 angef. Abhandl.; vgl. Jahresber. f. 1852, 176. — (2) Früher (Jahresber. f. 1851, 392 f.) beschrieb Pasteur dieses Salz in anderer Stellung.

Aepfelsäure.

stalle sind in der Richtung der Hauptaxe prismatisch ausgebildet und an den Enden vorzugsweise durch $\frac{P}{2}$ begrenzt. — Das *saure äpfels. Ammoniak* bildet gewöhnlich bei dem Krystallisiren aus der Lösung in reinem Wasser nur Krystalle mit holoëdrischen Flächen (1); übersättigt man aber eine Lösung dieses Salzes oder von Aepfelsäure mit Ammoniak, dampft bis zur Bräunung und beginnenden Zersetzung ein und läfst die rückständige Masse aus Wasser krystallisiren, so erhält man saures äpfels. Ammoniak als körnige Masse, welche umkrystallisirt deutliche Krystalle mit hemiëdrischen Flächen giebt (bei öfters wiederholtem Umkrystallisiren treten diese hemiëdrischen Flächen immer mehr zurück und zeigen sich zuletzt gar nicht mehr); die hemiëdrischen Sphenoïdflächen $\frac{P'}{2}$ treten gleichfalls oben rechts an den dem Beobachter zugewendeten schärferen Kanten des Prismas ∞ P auf, sie begrenzen manchmal die Enden der Krystalle allein und sind gekrümmt.

Pasteur hat ferner die Krystallform des *Malamids* untersucht, welches sich aus dem Aepfelsäureäther oder aus dem Malaminsäureäther leicht erhalten läfst. Bei dem Sättigen von Aepfelsäureäther, der nach Demondésir's Methode (2) bereitet ist, mit trockenem Ammoniakgas tritt Erwärmung der Flüssigkeit ein, und bis zum andern Tage gesteht dieselbe zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche nach dem Abtropfen und Waschen mit gewöhnlichem Aether reiner Malaminsäureäther ist; wird dieser

(1) Die Form dieser rhombischen Krystalle beschrieb Pasteur schon früher (Jahresber. f. 1851, 391 f.); aus seinen Messungen folgt das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7212 : 1 : 0,7729. Rammelsberg, welcher solche Krystalle gleichfalls untersuchte (Pogg. Ann. XC, 38), fand dieses Verhältnifs 0,7230 : 1 : 0,7766, und beobachtete als vorkommende Flächen ∞ P . ∞ $\breve{P}$ ∞ . $\breve{P}$ ∞ . $\frac{1}{2}$ $\breve{P}$ ∞ . 0 P; nach ihm ist ∞ P : ∞ P = 71°44′, $\frac{1}{2}$ $\breve{P}$ ∞ : $\frac{1}{2}$ $\breve{P}$ ∞ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 137°34′, $\breve{P}$ ∞ : $\breve{P}$ ∞ daselbst = 104°20′. — (2) Jahresber. f. 1851, 514.

Aepfelsäure. wieder in Alkohol gelöst und nochmals Ammoniakgas eingeleitet, so scheiden sich aus der ruhig stehenden Flüssigkeit nach einigen Tagen rundliche Warzen von reinem Malamid aus. Besser noch stellt man das Malamid so dar, dafs man den Aepfelsäureäther mit concentrirtem Alkohol versetzt, dann trockenes Ammoniakgas in die Flüssigkeit einleitet und die letztere ruhig stehen läfst; reines Malamid scheidet sich dann langsam in warzenförmigen Krystallen aus. So erhaltenes Malamid krystallisirt nach dem Wiederauflösen in Wasser bei langsamem Verdunsten im leeren Raume ziemlich gut in geraden rectangulären Prismen, die an den Enden durch Zuschärfungsflächen begrenzt sind, welche unter 92° 50′ zusammenstofsen. — Das Malamid ist von dem Asparagin verschieden. Ueber die Verbindungen des Malamids mit Tartramid vgl. S. 418.

Citronsäure. J. C. Heusser (1) hat die Krystallform der Citronsäure und einiger ihrer Salze untersucht. — Für die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Krystalle der *Citronsäure*, 3 HO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 2 HO, fand er die schon früher daran beobachteten Formen, eine untergeordnet auftretende rhombische Pyramide P mit $\infty P . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$. Er stellt die Krystalle so, dafs die gröfste Axe die Hauptaxe ist, und findet das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,48349 : 2,46569; $\infty P : \infty P$ = 112° 2′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt = 117° 56′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst = 135° 51′. Selten und untergeordnet zeigen sich noch $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ und 0 P, welcher letzteren Fläche parallel ein deutlich blätteriger Bruch zu bemerken ist. — Aus einer mit kohlens. Kali neutralisirten Lösung von Citronsäure, welcher dann noch etwas Citronsäure zugesetzt worden war, bildeten sich Krystalle von *citrons. Kali* 2 KO, HO, $C_{12}H_5O_{11}$; diese sind monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . 0 P . + P . + \frac{1}{2}P . + P\infty$, welche Flächen indefs für eine genauere Messung nicht hinläng-

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 121.

lich spiegelten. — Das bei gewöhnlicher Temperatur kry- Citronsäure.
stallisirte *citrons. Natron* 3 NaO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 11 HO ist rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P}\, ^3/_2 . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 2 \breve{P} 2 . 3 \breve{P} 3 . \bar{P} \infty$; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,59517 : 0,393239; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe = 137° 4′, $\infty P : \infty P$ = 64° 10′, $\infty \breve{P}\, ^3/_2 : \infty \breve{P}\, ^3/_2$ = 86° 6′ im makrodiagonalen Hauptschnitt; die Krystalle zeigen blätterigen Bruch, doch nicht sehr vollkommen, parallel den Flächen $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$. Ueber 60° bildet das neutrale citrons. Natron monoklinometrische Krystalle 3 NaO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 4 HO, mit den Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . \infty P \infty . 0 P . (P \infty) . + P \infty . - m P$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 102° 30′, $0 P : \infty P \infty$ = 115° 55′, $+ P \infty : \infty P \infty$ = 140° 32′, $+ P \infty . 0 P$ = 103° 33′, $(P \infty) : 0 P$ = 129° 10′, $(P \infty) : (\infty P \infty)$ = 140° 50′, $0 P : \infty P$ = 109° 56′, $+ P \infty : \infty P$ = 127° 1′; die Krystalle zeigen ziemlich vollkommenen blätterigen Bruch parallel ∞P, weniger vollkommen, doch noch deutlich, parallel $+ P \infty$. — Bei freiwilligem Verdunsten einer mit kohlens. Ammoniak neutralisirten Lösung von Citronsäure, schneller nach dem Kochen derselben (wobei Ammoniak entweicht) oder nach dem Zusatz von noch halb so viel Citronsäure, als sich schon in der Lösung befindet, bilden sich rhombische Krystalle von *citrons. Ammoniak* 2 NH_4O, HO, $C_{12}H_5O_{11}$; die aus der sauren Lösung abgeschiedenen Krystalle zeigen vorherrschend $0 P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$ mit $\infty P . P . 2 \breve{P} 2$; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,74022 : 2,39253; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im basischen Hauptschnitt = 134° 38′, $\infty P : \infty \breve{P} \infty$ = 119° 53′, $P : P$ in den Endkanten 124° 8′ und 70° 48′, in den Seitenkanten 140° 10′ (die Pyramidenflächen zeigen sich gewöhnlich nur in halber Anzahl, sphenoïdartig); die aus der neutralen Lösung ausgeschiedenen Krystalle zeigen $0 P . \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 2 \breve{P} \infty$. Wird eine mit kohlens. Ammoniak neutralisirte Lösung von Citronsäure mit genau so viel Citronsäure versetzt, als schon darin enthalten ist, so bilden sich

Citronsäure. beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit triklinometrische Krystalle, für deren Zusammensetzung Heusser die Formel NH_4O, 2 $C_4H_2O_4$ aufstellt (1); sie zeigen vorherrschend die Flächen $\infty\,{}'P$, $\infty\,P'$ und $\infty\,\breve{P}\,\infty$ ($\infty\,{}'P : \infty\,\breve{P}\,\infty = 125^{0}40'$, $\infty\,P' : \infty\,\breve{P}\,\infty = 105^{0}10'$) und an den Enden u. a. eine schiefe Fläche, die zu $\infty\,\breve{P}\,\infty$ unter $139^{0}40'$, zu $\infty\,{}'P$ unter $101^{0}20'$ geneigt ist. Wird zu einer mit kohlens. Ammoniak neutralisirten Lösung von Citronsäure noch zweimal so viel Citronsäure zugesetzt, als schon darin enthalten ist, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit kleine triklinometrische Krystalle von der Zusammensetzung NH_4O, 2 HO, $C_{12}H_5O_{11}$, mit vorherrschenden Flächen $\infty\,{}'P$, $\infty\,P'$, $\infty\,\breve{P}\,\infty$, 0 P ($\infty\,{}'P : \infty\,P' = 139^{0}21'$, $\infty\,{}'P : \infty\,\breve{P}\,\infty = 109^{0}16'$, $0\,P : \infty\,{}'P = 110^{0}5'$, $0\,P : \infty\,\breve{P}\,\infty = 106^{0}26'$).

Nach Beobachtungen von Personne (2) kommt der mit kohlens. Kalk gesättigte geklärte Citronensaft nach 1- bis 2 tägigem Stehen bei 30 bis 35°, rascher der mit kohlens. Kalk neutralisirte ungeklärte Citronensaft, und noch rascher der mit etwas Bierhefe versetzte reine citrons. Kalk in Gährung, wobei sich Kohlensäure und Wasserstoff in veränderlichen Verhältnissen entwickeln und Essigsäure und Buttersäure sich bilden.

Weinsäure. Als Belege für das Auftreten hemiëdrischer Flächen an optisch-wirksamen Substanzen hat Pasteur (3) namentlich krystallographische Beobachtungen über Verbindungen der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Weinsäure und über entsprechende Körper, die sich von der rechtsdrehenden und von der linksdrehenden Weinsäure ableiten, mitgetheilt.

(1) Für die andern Salze sind oben Heusser's Formeln, die sich auf hypothetisch-wasserfreie Citronsäure = $C_4H_2O_4$ als einbasische Säure beziehen, der jetzt allgemeiner angenommenen Ansicht, die hypothetisch-wasserfreie Citronsäure sei $C_{12}H_5O_{11}$ als dreibasische Säure, entsprechend übertragen worden. — (2) Compt. rend. XXXVI, 197; J. pr. Chem. LVIII, 415; Pharm Centr. 1853, 129. Vgl. How's Untersuchung im Jahresber. f. 1852, 469. — (3) In der S. 194 angef. Abhandl.

Die Krystallform des *sauren weins. Ammoniaks* ist nach Pasteur nicht rhombisch, wie bisher angenommen wurde, sondern monoklinometrisch; er hat die Form nicht vollständig beschrieben, sondern nur einzelne Angaben gemacht, wonach von den 8 Flächen, die man bisher als P bildend betrachtete, 4 (+ P) eine etwas (nur wenig) andere Lage haben, als die 4 andern (— P). Die 4 Flächen + P und die 4 Flächen — P treten meistens, bei der Krystallisation des Salzes aus schwacher Salpetersäure oder aus reinem Wasser, alle und gleich grofs ausgebildet auf; aber aus einer mit vielem saurem weins. Natron versetzten Lösung bilden sich Krystalle, an welchen nur 2 Flächen von + P und 2 Flächen von — P sichtbar sind, so dafs diese 4 Flächen für sich eine sphenoïdartige Form bilden würden. Eine ähnliche zweifache Hemiëdrie, Auftreten einer aus $\frac{+P}{2}$ und $\frac{-P}{2}$ gebildeten sphenoïdartigen Form, an monoklinometrischen Krystallen zeigt sich nach Pasteur auch an dem *weins. Kali-Ammoniak*, während an dem damit isomorphen *neutralen weins. Kali* nur die eine Art von Flächen an der Einen Seite der Krystalle auftritt. Pasteur bespricht weiter das unsymmetrische Auftreten hemiëdrischer Flächen, die je nach verschiedenen Zusätzen zu der Lösung verschieden sind, an den Krystallen des *neutralen weins. Ammoniaks*. Das *weins. Natron-Kali* zeigt aus reinem Wasser krystallisirt selten, aus der mit saurem weins. Kali oder saurem weins. Ammoniak versetzten Lösung krystallisirt gewöhnlich hemiëdrische Flächen, aber in beiden Fällen bald Flächen von $+\frac{P}{2}$, bald Flächen von $-\frac{P}{2}$; nur die Flächen von $+\frac{P}{2}$, welche sich an dem gewöhnlichen (rechtsdrehend-)weins. Natron-Ammoniak stets und ausschliefslich zeigen, mit Ausschlufs der Flächen $-\frac{P}{2}$ an Krystallen des weins. Natron-Kalis hervorzubringen, gelingt nur, Weinsäure.

Weinsäure.

indem man der Lösung des letztern Salzes eine etwa gleich grofse Menge von weins. Natron-Ammoniak zusetzt.

Das nach Demondesir (1) durch andauernde Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther sich bildende *Tartramid* hat Pasteur gleichfalls auf seine Krystallform untersucht. Es zeigt rhombische Form, mit den Flächen $\infty P \,.\, \infty \bar{P} 2 \,.\, \breve{P} \infty \,.\, \frac{P}{2}$ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,813159 : 0,400477; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 101^{\circ} 46'$, $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 135^{\circ} 44'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 136^{\circ} 21'$). Bei dem von der rechtsdrehenden Weinsäure sich ableitenden Tartramid sitzen die Flächen $\frac{P}{2}$ oben rechts, bei dem von der links drehenden Weinsäure sich ableitenden Tartramid oben links an den im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakanten. Beide Tartramide verhalten sich sonst in Beziehung auf Habitus, Streifung u. s. w. ganz einerlei, auch darin, dafs sie die hemiëdrischen Flächen nur an Krystallen, die aus etwas ammoniakalisch gemachter Lösung sich bildeten, zeigen, an aus reiner wässeriger Lösung ausgeschiedenen Krystallen aber nicht. — Die nach Demondesir bei kürzerer Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther sich bildende *Tartraminsäure* zeigt sich gleichfalls in zwei Formen, die sich wie Gegenstand und Spiegelbild oder wie rechts und links verhalten, je nachdem zum Zweck ihrer Darstellung von der rechtsdrehenden oder der linksdrehenden Weinsäure ausgegangen wurde. Die an den rhombischen Krystallen der Tartraminsäure beobachteten Flächen betrachtet Pasteur als $\infty \breve{P} 2 \,.\, 2 \breve{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty \,.\, \frac{2 \breve{P} 2}{2}$ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,366084 : 0,727876; $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 107^{\circ} 34'$, $2 \breve{P} \infty$:

(1) Jahresber. f. 1851, 515.

$2\,\breve{P}\,\infty$ daselbst $= 107^\circ 54'$, $\bar{P}\,\infty : \bar{P}\,\dot{\infty}$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 53^\circ 25'$); die Flächen $\frac{2\,\breve{P}\,2}{2}$ zeigen sich bei der von der rechtsdrehenden Weinsäure abstammenden Tartraminsäure oben rechts, bei der von der linksdrehenden Weinsäure abstammenden Tartraminsäure oben links an den im brachydiagonalen Hauptschnitt liegenden Prismakanten. Weinsäure.

Pasteur hat ferner die specielleren Belege für seine, schon im vorhergehenden Jahresberichte S. 177 besprochene Entdeckung mitgetheilt, dafs isomere Modificationen, welche sich zunächst nur hinsichtlich der Lage von hemiëdrischen Flächen an den Krystallen und hinsichtlich der Richtung, in welcher sie die Polarisationsebene des Lichtes drehen, unterscheiden, sich zu optisch-wirksamen Substanzen ganz verschieden verhalten und mit ihnen Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften eingehen, während sie sich gegen optisch-unwirksame Substanzen ganz gleichartig verhalten und die mit diesen gebildeten Verbindungen nur hinsichtlich der Lage der hemiëdrischen Flächen an den Krystallen und der Richtung der Drehung der Polarisationsebene verschieden sind. Pasteur hat diese Belege namentlich für die beiden Modificationen der Weinsäure, die optisch-rechtsdrehende (gewöhnliche) und die linksdrehende, und die von diesen sich in entsprechender Weise ableitenden Substanzen gegeben.

Das saure Ammoniaksalz der rechtsdrehenden Weinsäure kann sich mit dem sauren Ammoniaksalz der optisch-wirksamen Aepfelsäure (1) nach gleichen Aequivalenten verbinden. Aus einer Lösung beider Salze in diesem Verhältnifs in vielem heifsem Wasser krystallisirt beim Erkalten saures weins. Ammoniak; aus der eingedampften Mutterlauge scheidet sich beim Erkalten die erwähnte Ver-

(1) Ueber die Unterscheidung der optisch-wirksamen und der optisch-unwirksamen Aepfelsäure vgl. Jahresber. f. 1851, 178 u. 391.

Weinsäure. bindung von saurem weins. und saurem äpfels. Ammoniak in undeutlichen Krystallen (dicken zugespitzten Prismen) und aus der davon abgegossenen Mutterlauge nach abermaligem Eindampfen und Abkühlen in weifsen warzigen Knollen aus; aus der letzten Mutterlauge erhält man nur saures äpfels. Ammoniak. Aus einer Lösung des Gemenges gleicher Aequivalente des sauren weins. und des sauren äpfels. Ammoniaks in nur dem 4fachen Gewicht heifsen Wassers krystallisirt beim Erkalten jene Verbindung und saures weins. Ammoniak gemengt aus, obgleich die Krystallisation homogen zu sein scheint; zwischen je zwei Tafeln der Verbindung von saurem weins. und saurem äpfels. Ammoniak ist eine schmälere Tafel von reinem saurem weins. Ammoniak zwischengewachsen. Die Verbindung von saurem weins. und saurem äpfels. Ammoniak wird am sichersten sogleich erhalten, wenn man 1 Theil saures weins. Ammoniak und 2 Theile saures äpfels. Ammoniak in 15 Theilen heifsen Wassers löst und krystallisiren läfst; sie löst sich bei 15° in der 11,8fachen Menge Wasser (reines saures weins. Ammoniak in der 45,6fachen); sie wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes ganz in derselben Weise ein, wie eine Mischung gleicher Aequivalente von saurem weins. und saurem äpfels. Ammoniak; sie zersetzt sich theilweise, wenn man sie umkrystallisiren will. — Das saure Ammoniaksalz der linksdrehenden Weinsäure ist nicht fähig, mit dem sauren Ammoniaksalz der optisch-wirksamen Aepfelsäure eine Verbindung einzugehen.

Das von der optisch-wirksamen Aepfelsäure sich ableitende Malamid verbindet sich sowohl mit dem Amid der rechtsdrehenden als mit dem der linksdrehenden Weinsäure (dem rechtsdrehenden und dem linksdrehenden Tartramid). Aus einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente von Malamid und rechtsdrehendem Tartramid bilden sich leicht schöne durchsichtige wasserfreie Krystalle der Verbindung, die sich bei 20° in dem 5,5fachen Gewicht Wasser löst und die Polarisationsebene des Lichtes

genau so wie eine Mischung der beiden Bestandtheile dreht. — Bei langsamem Verdunsten einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente von Malamid und linksdrehendem Tartramid effloresciert die hieraus entstehende Verbindung, nach rascherem Eindampfen bilden sich in der zu schwacher Syrupconsistenz gebrachten Flüssigkeit Büschel feiner Nadeln, welche die wasserfreie Verbindung sind; diese löst sich bei 19° in weniger als dem 3fachen Gewicht Wasser, und wirkt auf die Polarisationsebene des Lichtes auch wie eine Mischung der beiden Bestandtheile. Weinsäure.

Die rechtsdrehende Weinsäure bildet mit Asparagin eine leicht krystallisirende Verbindung. Die linksdrehende Weinsäure läfst sich mit Asparagin nicht zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen.

Dafs sich die rechts- und die linksdrehende Weinsäure gegen optisch-wirksame Substanzen verschieden verhalten, bestätigte Pasteur hauptsächlich noch durch die Untersuchung der Verbindungen dieser beiden Säuren mit organischen Basen.

Aus einer heifs bereiteten Lösung von rechtsdrehender Weinsäure und Cinchonin, im Verhältnifs von 1 bis 2 At. $C_8H_4O_{10}$ auf 1 $C_{38}H_{22}N_2O_2$, scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende, sternförmig gruppirte Krystalle von neutralem weins. Cinchonin aus, rhombische Prismen von 133° 20′, an den Enden begrenzt durch Flächen eines Domas, die unter 127° 40′ zusammenstofsen und auf die schärferen Prismakanten aufgesetzt sind, und mit hemiëdrisch auftretenden Flächen einer Pyramide. Aus einer heifs bereiteten Lösung von 4 At. $C_8H_4O_{10}$ auf 1 $C_{38}H_{22}N_2O_2$ scheiden sich aber beim Abkühlen durchsichtige Krystalle eines sauren Salzes aus, dessen Zusammensetzung Pasteur durch die Formel $C_8H_4O_{10}$, $C_{38}H_{22}N_2O_2$, HO + 8 HO ausdrückt (8 HO entweichen leicht bei 100°, über 100° färbt und zersetzt sich das Salz); dieses löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser (diese Lösung reagirt sauer), leicht in reinem Alkohol (diese Lösung reagirt neutral). — Auch

Weinsäure. die linksdrehende Weinsäure bildet, in sehr grofsem Ueberschusse angewendet, mit Cinchonin ein saures Salz, welches sich in glänzenden, aus feinen Nadeln bestehenden Büscheln von der Zusammensetzung $C_8H_4O_{10}, C_{38}H_{22}N_2O_2, HO + 2HO$ abscheidet (2 HO entweichen bei 100°; bis zu 140°, wo sich das Salz erst langsam zersetzt, tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein), sich bei 19° in der 338fachen Menge absoluten Alkohols zu neutraler und auch nur sehr wenig in Wasser zu sauer reagirender Flüssigkeit auflöst.

Aus einer Mischung alkoholischer Lösungen von 1 At. $C_8H_4O_{10}$ und 2 At. $C_{46}H_{26}N_2O_8$ scheidet sich das neutrale rechtsdrehend-weins. Brucin alsbald in durchsichtigen Blättern $C_8H_4O_{10}$, 2 ($C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO) + 11 HO ab (10 HO entweichen bei 100°, das 11. At. Wasser bei 150°, bei welcher letzteren Temperatur das Salz sich zu färben beginnt); aus einer Lösung von 2 At. $C_{46}H_{26}N_2O_8$ in der wässerigen Lösung von 1 At. $C_8H_4O_{10}$ erhält man dieses neutrale Salz in durchsichtigen Krystallen von der Zusammensetzung $C_8H_4O_{10}$, 2 ($C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO) + 16 HO (15 HO entweichen bei 100°, das 16. At. bei 150°). Das aus 1 At. $C_8H_4O_{10}$ auf 1 At. $C_{46}H_{26}N_2O_8$ entstehende saure rechtsdrehend-weins. Brucin fällt bei Mischung der alkoholischen Lösungen der Bestandtheile sogleich als krystallinisch-körniges Pulver nieder, welches, wie auch das aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Salz, frei von Krystallwasser ist und die Zusammensetzung $C_8H_4O_{10}$, ($C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO), HO hat; erst bei 200° zeigt es schwache gelbliche Färbung. — Das neutrale Salz der linksdrehenden Weinsäure hat, aus alkoholischer Flüssigkeit (wo es erst längere Zeit nach der Mischung der alkoholischen Lösungen der Bestandtheile auskrystallisirt) oder aus wässeriger Flüssigkeit ausgeschieden, die Zusammensetzung $C_8H_4O_{10}$, 2 ($C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO) + 28 HO (27 HO entweichen bei 100°, das 28. At. HO bei 140 bis 150°, bei welcher letzteren Temperatur Zersetzung des Salzes eintritt), und verwittert in warmer Luft leicht. Das saure linksdrehend-weins. Brucin, gebildet durch Mischung

der alkoholischen Lösungen von 1 At. $C_8H_4O_{10}$ und 1 At. $C_{46}H_{26}N_2O_8$, oder durch Lösen von 1 At. $C_{46}H_{26}N_2O_8$ in der wässerigen Lösung von 1 At. $C_8H_4O_{10}$, scheidet sich in seideartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Büscheln aus, für deren Zusammensetzung Pasteur die Formel $C_8H_4O_{10}$, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO + 10 HO giebt (9 HO entweichen nach ihm bei 100°, das 10. At. Wasser bei 150°); es verwittert leicht an trockener Luft. Weinsäure.

Pasteur untersuchte noch die neutralen und die sauren Strychninsalze der beiden Weinsäuren, welche Salze er durch Auflösen von 2 At. oder 1 At. $C_{44}H_{24}N_2O_8$ auf 1 At. $C_8H_4O_{10}$ in heifsem Wasser und Krystallisirenlassen durch Abkühlen darstellte. Das neutrale Salz der rechtsdrehenden Weinsäure verlor bei 100° 14,3 pC., dann nichts mehr bis zu 190°, wo langsam Zersetzung eintrat. Das neutrale Salz der linksdrehenden Weinsäure verlor bei 100° 7,8 pC., dann nichts mehr bis zu 200°, wo schwache Färbung eintrat. Das saure Salz der rechtsdrehenden und das der linksdrehenden Weinsäure verloren bei 100° 10,3 pC. (das erstere Salz viel langsamer als das letztere), und dann nichts mehr bis zu 170°, wo sich beide Salze färbten und zersetzten (das erstere Salz rascher als das letztere); das saure Salz der linksdrehenden Säure wird in absolutem Alkohol undurchsichtig, während das der rechtsdrehenden Säure darin klar bleibt.

Auch die sauren Salze des Chinins mit den beiden Weinsäuren (dargestellt durch Mischen der alkoholischen Lösungen von 1 At. $C_{38}H_{22}N_2O_4$ und 1 At. $C_8H_4O_{10}$) haben krystallisirt dieselbe Zusammensetzung, welche Pasteur durch $C_8H_4O_{10}$, $C_{38}H_{22}N_2O_4$, HO + 2 HO ausdrückt. Beide Salze haben indefs wesentlich verschiedene Krystallform; das Salz der linksdrehenden Weinsäure löst sich reichlicher in heifsem Wasser, als das der rechtsdrehenden, und das erstere verliert 2 At. HO schon bei 100°, das letztere erst bei 160° vollständig.

Traubensäure.

Pasteur hat ferner seine Untersuchungen über Traubensäure, deren frühere Resultate in diesen Jahresberichten (1) schon besprochen wurden, fortgesetzt. Die Entstehung der Traubensäure ist auf seine Veranlassung und durch ihn sorgfältigen Nachforschungen unterworfen worden, und ihm selbst glückte es, ein Verfahren zur Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure ausfindig zu machen.

Kestner (2), der Entdecker der Traubensäure, theilte mit, dafs 1850 bei der Verarbeitung von französischem Weinstein auf Weinsäure sich wieder Traubensäure in geringer Menge zeigte; ebenso bei der Verarbeitung von toskanischem Weinstein. Pasteur selbst (3) besuchte mehrere deutsche Fabriken von Weinsäure, unter welchen namentlich in der von Fikentscher in Zwickau das Auftreten von geringen Mengen Traubensäure seit längerer Zeit beobachtet worden war; und er kam zu dem Schlufs, dafs in Weinstein von den verschiedensten Localitäten Traubensäure enthalten ist, in wechselnder Menge, welche schon bei dem Raffiniren des Weinsteins sich vermindert. Das Vorkommen der Traubensäure im Weinstein ist nach diesen Forschungen nicht ein so seltenes und isolirtes, als man diefs früher glaubte, wenn es sich auch nicht so reichlich wieder zeigte, als es bei der ersten Entdeckung dieser Säure (4) der Fall war.

Die künstliche Darstellung von Traubensäure aus Weinsäure, welche Pasteur früher für unmöglich gehalten hatte, gelang ihm in folgender Weise (5). Bei dem Erhitzen von weins. Cinchonin verändert sich zuerst die Base (vgl.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 32; f. 1849, 307. — (2) Compt. rend. XXXVI, 17; Instit. 1853, 2; J. pr. Chem. LVIII, 392. — (3) Compt. rend. XXXVI, 19; Instit. 1853, 2; J. pr. Chem. LVIII, 392; Pharm. Centr. 1853, 92. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 306 f. — (5) Compt. rend. XXXVII, 162; Instit. 1853, 257; Arch. ph. nat. XXIV, 83; Pogg. Ann. XC, 504; J. pr. Chem. LX, 134; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 211; Pharm. Centr. 1853, 613; Chem. Soc. Qu. J. VI, 277; Chem. Gaz. 1853, 401.

Traubensäure.

den Bericht über organische Basen) und geht in Cinchonicin und dann in Chinoïdin über; dann auch die Säure, die nach 5- bis 6stündigem Erhitzen theilweise zu Traubensäure umgewandelt wird. Das harzartige Product wird mit siedendem Wasser ausgezogen, und das Filtrat nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, wo traubens. Kalk sogleich gefällt wird. Die aus diesem abgeschiedene Säure hat alle Eigenschaften der natürlichen Traubensäure. Auch beim Erhitzen von Weinsäureäther bildet sich Traubensäure; es geht hieraus hervor, dafs die Umwandlung der Weinsäure nicht etwa auf der Einwirkung eines optisch-wirksamen Körpers (wie des Cinchonins oder Cinchonicins) beruht, sondern die Verbindung der Weinsäure mit einem andern Körper vor dem Erhitzen nur insofern nöthig ist, damit die Weinsäure stärkere Hitze ohne Zerstörung ertrage. — Auch die linksdrehende Weinsäure giebt unter denselben Umständen, wie die rechtsdrehende (gewöhnliche), Traubensäure.

Zur Trennung der beiden Bestandtheile der Traubensäure, der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Weinsäure, läfst sich nach Pasteur aufser dem früher (1) von ihm angewendeten Verfahren auch noch der Umstand benutzen, dafs optisch entgegengesetzt wirkende Modificationen eines Körpers mit optisch-wirksamen Substanzen Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften geben (2). Bei der Traubensäure eignen sich zur Bildung solcher Verbindungen namentlich das Cinchonicin und das Chinicin. Bei einer gewissen Concentration der aus Traubensäure und Cinchonicin gebildeten Lösung krystallisirt zuerst vorzugsweise linksdrehend-weins. Cinchonicin; aus einer Lösung von Traubensäure und Chinicin krystallisirt zuerst vorzugsweise rechtsdrehend-weins. Chinicin.

Pasteur entdeckte endlich noch eine *optisch-unwirksame Weinsäure*, die sich nicht wie die Traubensäure zu

(1) Jahresber. f. 1849, 307 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 177.

Traubensäure. rechtsdrehender und linksdrehender Weinsäure zerlegen läfst; so dafs jetzt 4 Modificationen der Weinsäure bekannt sind : rechtsdrehende Weinsäure, linksdrehende Weinsäure, die aus beiden zusammengesetzte Traubensäure, und die nicht in jene beiden Säuren zerlegbare optisch-unwirksame Weinsäure. Letztere entsteht bei der Darstellung der künstlichen Traubensäure und bildet sich aus dieser (auch traubens. Cinchonin giebt bei mehrstündigem Erhitzen auf 170° eine erhebliche Menge optisch-unwirksamer Weinsäure); man erhält sie, indem man sofort nach Ausfällung der Traubensäure durch überschüssiges Chlorcalcium filtrirt, wo nach 24 Stunden aus dem Filtrat das Kalksalz der optisch-unwirksamen Weinsäure auskrystallisirt. Die aus diesem Kalksalz abgeschiedene Säure ist krystallisirbar und bildet gut krystallisirende Salze.

Destillationsproducte der Weinsäure. Völckel (1) machte Mittheilungen über die Producte der Destillation der Weinsäure. — Bei dem Erhitzen der Weinsäure über ihren Schmelzpunkt beginnt sie zu kochen; zuerst geht nur schwach saures Wasser über. Bis zu 200° ist das Destillat farblos und hinterläfst beim Verdunsten einen kaum merklichen Rückstand von Pyroweinsäure; das bis zu 200° entweichende Gas ist Kohlensäure mit nur wenig Kohlenoxyd. Bei 220° wird die geschmolzene Weinsäure dickflüssiger und färbt sich gelbbraun; das schwach-gelbe Destillat enthält nur wenig Pyroweinsäure und das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Kohlenoxyd. Bei 220° ist die Zersetzung der Weinsäure stets nur unvollständig; bei höherer Temperatur ist das Destillat stärker gefärbt und der entweichenden Kohlensäure sind zunehmende Mengen (bis zur Hälfte) Kohlenoxyd beigemischt (Kohlenwasserstoffe bilden sich hierbei nicht). Kleine Mengen Weinsäure lassen sich im Oelbad bei 300°, unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge kohligen Rückstands, vollständig zersetzen. Bei der Destil-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 57; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 289.

lation der Weinsäure über freiem Feuer sind im Destillat hauptsächlich Essigsäure und Pyrotraubensäure neben Aldehyd, Aceton und andern Substanzen, wie sie sich auch bei der Destillation des Zuckers bilden, enthalten; bei der Rectification dieses Destillats findet sich in dem von 105 bis 120° Uebergehenden besonders Essigsäure, in dem bei 130 bis 180° Uebergehenden hauptsächlich Pyrotraubensäure, in dem zwischen 180 und 190° Uebergehenden Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. — Völckel ist der Ansicht, bei rascherer und stärkerer Erhitzung zerfalle die wasserfreie Weinsäure zu Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd ($C_8H_4O_{10} = C_4H_4O_4 + 2\,CO_2 + 2\,CO$), bei langsamerer und schwächerer Erhitzung zu wasserhaltiger Pyrotraubensäure und Kohlensäure ($C_8H_4O_{10} = C_6H_4O_6 + 2\,CO_2$); beide Processe können gleichzeitig vor sich gehen. Die Pyrotraubensäure entweiche gröfstentheils unzersetzt, ein Theil derselben werde aber zu syrupartiger Pyrotraubensäure (vgl. S. 426 f.), die bei dem Erhitzen zu Kohlensäure, Pyroweinsäure und einem Kohlehydrat (das dann in einen braunen, dieselben Destillationsproducte wie der Zucker gebenden Körper übergehe) werde. Bei der Destillation der Weinsäure mit Bimsstein, wo eine gröfsere Menge von Pyroweinsäure entsteht, werde die Weinsäure fast nur zu Kohlensäure und Pyrotraubensäure zersetzt, welche letztere dann wieder durch die Gegenwart des Bimssteins umgeändert und dann zersetzt werde. Bei der Destillation der neutralen weins. Salze werde die Weinsäure in derselben Art zersetzt, wie beim Erhitzen mit Bimsstein.

Destillationsproducte der Weinsäure.

Pyrotraubensäure.

Hinsichtlich der Pyrotraubensäure, welche Berzelius (1) entdeckte, im freien concentrirten Zustand aber nur als einen beim Erhitzen sich gröfstentheils zersetzenden Syrup erhielt, bemerkt Völckel, dafs sie in diesem Zustand nicht unter den Destillationsproducten der Weinsäure enthalten sein könne. Als eine vollkommen flüchtige Flüs-

(1) Pogg. Ann. XXXVI, 1; Berzelius' Jahresber. XV, 257.

Pyrotraubensäure.

sigkeit erhielt Völckel die Pyrotraubensäure in folgender Weise. Bei der Rectification des flüssigen sauren Zersetzungsproducts der Weinsäure wird das von 140 bis 180° Uebergehende besonders aufgefangen, und bei wiederholter fractionirter Destillation dieses Theils das zwischen 165 und 170° Uebergehende gesondert. Letzteres, welches durch die Zersetzung einer geringen Menge der Pyrotraubensäure beim Sieden derselben noch etwas beigemischtes Wasser enthält, wird davon befreit, indem man es einige Tage im leeren Raume neben concentrirter Schwefelsäure und festem Aetzkali stehen läfst, bis etwa 1 Viertheil der Säure und damit das beigemischte Wasser abgedunstet sind. Die rückständige Pyrotraubensäure ist dann eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew. bei 18°, bei 165° siedend, von nicht sehr starkem, dem der Essigsäure ähnlichem Geruch, brennendem Geschmack und der Zusammensetzung $C_6H_4O_6$. Während diese concentrirte Säure bei geringer Erwärmung oder im leeren Raume vollständig verdunstet, verändert sie sich mit Wasser verdünnt bei längerem Stehen, so dafs dann beim Verdunsten ein saurer Syrup zurückbleibt. Die Pyrotraubensäure löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure ohne sichtbare Zersetzung; beim Erwärmen tritt heftige Einwirkung ein, und hierbei wie bei dem Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Durch Salzsäure wird die Pyrotraubensäure nicht verändert; durch Schwefelsäure wird sie unter schwacher Erwärmung und geringer Färbung gelöst, und beim Erhitzen dieser Lösung entweicht Kohlensäure und dann mit dieser schweflige Säure. Was Berzelius über die pyrotraubens. Salze angiebt, dafs sie in der Kälte (und, wie Völckel hinzufügt, mit der flüchtigen Modification der Pyrotraubensäure) bereitet krystallisirbar sind, nach Einwirkung der Wärme aber nur als amorphe Massen erhalten werden, fand Völckel bestätigt. Letzterer fand für das Bleioxydsalz nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung PbO, $C_6H_3O_5$ (Berzelius hatte darin noch

1 HO angenommen). Die aus den Salzen wieder abgeschiedene Pyrotraubensäure läfst sich nur als Syrup, in der von Berzelius beschriebenen Form, erhalten, und diese syrupartige Säure giebt mit den Basen nur amorphe Salze. Beim Erhitzen der syrupartigen Säure über 200° entweicht Kohlensäure und es destillirt Pyroweinsäure über, während sich der Rückstand mehr und mehr färbt (vgl. S. 425). Pyrotraubensäure.

Arppe (1) hat Untersuchungen über das pyroweins. Ammoniak und dessen Veränderung beim Erhitzen angestellt. — Bisher war nur das saure pyroweins. Ammoniak $NH_4O, C_5H_3O_3 + HO, C_5H_3O_3$ (oder, die Pyroweinsäure als zweibasische Säure betrachtet, $NH_4O, HO, C_{10}H_6O_6$) bekannt gewesen, welches aus einer Mischung der Säure mit wässerigem Ammoniak, sogar bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren beim freiwilligen Verdunsten, auskrystallisirt. Aber auch neutrales pyroweins. Ammoniak kann man nach Arppe erhalten, wenn man in eine Lösung von Pyroweinsäure in Weingeist von 0,80 spec. Gew. trockenes Ammoniakgas leitet, wo sich zuerst saures Salz in feinen Krystallnadeln abscheidet, dann aber bei weiterem Zuleiten von Ammoniakgas dieser Krystallbrei sich fast vollständig wieder löst und später neutrales Ammoniaksalz sich als weifses Pulver abscheidet. Besser gelingt die Darstellung des neutralen Salzes in der Art, dafs man in die weingeistige Lösung der Pyroweinsäure Ammoniakgas nur bis zur Bildung des sauren Salzes leitet, dann mit Ammoniak gesättigten Weingeist zugiefst, so lange ein Niederschlag erfolgt, dann wieder Ammoniakgas zuleitet, bis die Lösung fast klar erscheint, und die in ein anderes Gefäfs gegossene Flüssigkeit nun mit Ammoniakgas vollständig sättigt. Das so dargestellte neutrale pyroweins. Ammoniak ist ein weifses, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pyroweinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 228; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 106; J. pr. Chem. LXII, 54; Arch. ph. nat. XXV, 184.

Pyroweinsäure.

Pulver, welches sich in Wasser leicht, in kaltem Weingeist schwer löst und von kochendem Weingeist unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von saurem Salz zersetzt wird. Schon bei geringer Erwärmung riecht es ammoniakalisch, und bei 90 bis 100° wird es zu saurem Salz, welches bis nahezu 140° ohne Veränderung erhitzt werden kann.

In einem Destillationsapparat erhitzt zerfliefst das saure Ammoniaksalz bei etwas über 140° unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe zu einem zähen Syrup, zeigt dann dunklere Färbung und Blasenbildung, bis es bei 150° ruhig fliefst. Der Rückstand zersetzt sich dann nur langsam und kommt erst bei 260° ins Kochen; bei 276° hält sich der Kochpunkt eine Zeit lang constant und erst bei 295° tritt rasche Zersetzung ein; in der Retorte bleibt ein glänzender kohliger Rückstand. Das Destillat besteht anfangs aus ammoniakalischem Wasser, das von einem beim Verdunsten auskrystallisirenden Körper begleitet ist; später geht eine alkalisch, dann eine sauer reagirende ölige Flüssigkeit über, die bei 0° oder beim Verdunsten erstarrt, und zuletzt ein neutrales, schon im Retortenhals erstarrendes Oel. Der während des ganzen Verlaufs der Operation auftretende krystallisirbare Körper (1) wird zur Reinigung mit Wasser durchfeuchtet, darin in der Wärme gelöst, durch Erkalten ausgeschieden und ausgeprefst, und diese Operationen wiederholt, bis die gelbliche Färbung ganz, der brenzliche Geruch fast ganz verschwunden ist; letzterer liefs sich nur durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure ganz beseitigen. Die so gereinigte, von Arppe als *Bipyrotartramid* (auch als *Bipyrotartamid* oder abgekürzt *Bipyrtramid*) bezeichnete Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_4$ (= NH_4O, HO, $C_{10}H_6O_6$ — 4 HO).

(1) Die Reindarstellung desselben wird erleichtert, wenn man bei dem Erhitzen des pyroweins. Ammoniaks die Temperatur auf etwa 150° erhält.

Dasselbe krystallisirt (wasserfrei) aus der Lösung in Wasser, Weingeist oder Aether in feinen glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroscop gewöhnlich rhombische Combinationen von $0P . \infty \breve{P} \infty . \infty P$ (mit Winkeln von 92° 30′ und 87° 30′) zeigten. Es hat einen kühlen, schwach bitteren und sauren Geschmack. Es schmilzt bei 66° zu einem Oel, das beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt, verdampft schon bei 100°, kommt aber erst über 280° ins Kochen (der Siedepunkt ist nicht constant). Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Säuren und Alkalien; beim Kochen mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Kalilösung wird es unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung von pyroweins. Kali zersetzt. Seine wässerige Lösung reagirt sauer; es verbindet sich nicht mit Ammoniak; bei dem Digeriren seiner wässerigen Lösung mit Bleioxyd löst sich dieses reichlich, und die alkalisch reagirende Lösung trocknet zu einer amorphen Masse ein, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung 2 $C_{10}H_7NO_4$, 5 PbO, 5 HO ergab und durch Wasser nicht wieder vollständig gelöst wurde; mit Silberoxyd liefs es sich nicht verbinden. Pyroweinsäure.

H. Carlet (1) hat Untersuchungen über die Fettsäure ausgeführt. Er fand die nach Bouis' Verfahren (2) aus Ricinusöl dargestellte Fettsäure mit der durch Destillation von Fett erhaltenen vollkommen identisch, und bestätigte dafür die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_8$; den Schmelzpunkt der Säure fand er bei 127°, das spec. Gew. der geschmolzenen Säure = 1,1317. Chlor wirkt auf die Fettsäure nur unter Mitwirkung des Sonnenlichts ein; es entstehen hierbei zwei gelbe, bei gewöhnlicher Temperatur taigige Substitutionsproducte $C_{20}H_{17}ClO_8$ und $C_{20}H_{16}Cl_2O_8$. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäure bildet sich Bernstein- Fettsäure.

(1) Compt. rend. XXXVII, 128; Instit. 1853, 250; J. pharm. [3] XXIV, 176; J. pr. Chem. LX, 181; Pharm. Centr. 1853, 669; Chem. Gaz. 1853, 324. — (2) Jahresber. f. 1851, 444.

Fettsäure. säure. Die Untersuchungen Carlet's über die fetts. Salze ergaben nichts Neues; er fand die sauren fetts. Salze, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, leicht zersetzbar. *Fetts. Methyloxyd*, 2 C_2H_3O, $C_{20}H_{16}O_6$, erhielt er durch Lösen von Fettsäure in concentrirter Schwefelsäure (was leicht ohne Temperaturerhöhung vor sich geht) und allmäligen Zusatz von Holzgeist unter stetem Unrühren und guter Abkühlung; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich der gebildete Aether ab, welcher durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das fetts. Methyloxyd schmilzt bei 25°,5 und erstarrt nadelförmig krystallinisch; im festen Zustand ist es specifisch schwerer, geschmolzen specifisch leichter als Wasser; es riecht nur sehr schwach; es siedet ohne Zersetzung bei 285°. Das *fetts. Aethyloxyd*, 2 C_4H_5O, $C_{20}H_{16}O_6$, ist über — 9° flüssig, specifisch leichter als Wasser und siedet bei 308°. Carlet's Versuche mit Sebamid, dessen Umwandlung zu sebamins. Ammoniak bei Einwirkung von Wasser er constatirte, stimmten mit denen von Rowney (1) überein.

Camphersäure. Chautard (2) theilt mit, dafs er in Gemeinschaft mit Dessaignes aus der Matricaria eine Campherart erhalten habe, welche die Polarisationsebene des Lichts nach links ablenkt, während der Campher der Laurineen dieselbe nach rechts dreht; im Uebrigen zeigten beide Campherarten gleiche Eigenschaften. Die linksdrehende Campherart gab bei Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure von allen Eigenschaften der gewöhnlichen, nur dafs erstere die Polarisationsebene links, letztere rechts dreht. Beide Arten Camphersäure vereinigen sich zu einer neuen, auf das polarisirte Licht nicht einwirkenden Säure, die zu den beiden Camphersäuren in derselben Beziehung steht, wie die Traubensäure zur rechts- und zur linksdrehenden Weinsäure.

(1) Jahresber. f. 1851, 450. — (2) Compt. rend. XXXVII, 166; Arch. ph. nat. XXIV, 88; J. pharm. [3] XXIV, 168; J. pr. Chem. LX, 139; Pogg. Ann. XC, 622; Pharm. Centr. 1853, 636.

Loir hat seine Untersuchung der *Methyläthercamphersäure* ausführlicher veröffentlicht (1). Diese Abhandlung fügt dem früher auszugsweise bekannt Gewordenen (2) nur einige Angaben über die Krystallform der Methyläthercamphersäure hinzu; hiernach herrschte an den bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung entstandenen Krystallen ein rhombisches Prisma von 106°30′ vor, mit abgestumpften schärferen Seitenkanten und Flächen einer secundären Pyramide an den Enden; bei den durch raschere Verdunstung der ätherischen Lösung entstandenen Krystallen trete das Prisma zurück und von den 8 Flächen der Pyramide kommen 4 als Sphenoïd vorherrschend vor. Camphersäure.

Arppe (3) empfiehlt für die Darstellung der Pyroschleimsäure, die durch Destillation der Schleimsäure erhaltene theerige Flüssigkeit auf dem Wasserbad einzutrocknen und den Rückstand aus einer Porcellanschale bei etwa 140° mit Anwendung der bekannten Vorrichtung zu sublimiren, welche Mohr für die Sublimation der Benzoësäure angegeben hat. Nach einigen Stunden hat sich die Pyroschleimsäure in dem Papierhute in Form blendendweifser, länglicher Krystallblätter verdichtet. Pyroschleimsäure.

Thirault (4) hat seine Erfahrungen über die Darstellung des milchs. Eisenoxyduls veröffentlicht. Milchsäure.

Nach einer Mittheilung Gregory's (5) unterscheidet sich benzoës. Kali, das durch Behandeln von Bittermandelöl (rohem oder reinem Benzoylwasserstoff?) mit überschüssigem weingeistigem Kali erhalten wurde, vom gewöhnlichen dadurch, dafs ersteres sich sehr leicht in Weingeist löst und aus dieser Lösung leicht und schön krystallisirt. Benzoësäure.

Die *wasserfreie Angelicasäure* $C_{20}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{10}H_7O_3 \\ C_{10}H_7O_3 \end{matrix}\right\}$ bereitete Chiozza (6) in entsprechender Weise wie die wasser- Angelicasäure.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 483. — (2) Jahresber. f. 1852, 464. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 238. — (4) J. pharm. [3] XXIII, 198. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 125. — (6) In der S. 440 angef. Abhandl.

Angelicasäure.

freie Valeriansäure (1); sie ist ein neutrales, selbst in einer Kältemischung nicht krystallisirendes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches durch Wasser nur sehr langsam, durch concentrirte Lösungen von Alkalien in der Wärme rasch zu gewöhnlicher Angelicasäure wird. Aehnliche Eigenschaften hat die *wasserfreie Angelicasäure-Benzoësäure* $C_{24}H_{12}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{10}H_7O_3 \\ C_{14}H_5O_3 \end{matrix}\right\}$, welche Chiozza in derselben Weise wie die wasserfreie Valeriansäure-Benzoësäure (2) darstellte.

Nach einer Untersuchung Chiozza's (3) sind bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Römisch-Kamillenöl, wie man sie zum Zweck der Darstellung der Angelicasäure nach Gerhardt's Verfahren (4) einleitet, drei Phasen zu unterscheiden. Zuerst verbindet sich das Oel mit dem Kali zu einer gallertartigen röthlichen Masse, aus welcher das Oel sich auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ausscheidet. Bei fortgesetzter mäfsiger Erwärmung tritt plötzlich von selbst rasche Temperaturerhöhung und Entwickelung von Wasserstoff ein; wird jetzt die Erwärmung unterbrochen, so geht die Einwirkung von selbst zu Ende, der im Oel neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthaltene Kohlenwasserstoff verflüchtigt sich und der Rückstand enthält angelicas. Kali. Fährt man aber fort zu erhitzen (und auch beim Erhitzen von reiner Angelicasäure mit überschüssigem Kalihydrat), so tritt eine reichlichere Entwickelung von Wasserstoffgas ein, und nach Beendigung derselben enthält der Rückstand essigs. und propions. Kali (5).

(1) Jahresber. f. 1852, 453. — (2) Vgl. daselbst. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 435; J. pr. Chem. LXI, 231; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 261; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXVI, 701; Instit. 1853, 124; J. pr. Chem. LIX, 253; Chem. Gaz. 1853, 231. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 718. — (5) Die von Gerhardt (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719) nach Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Römisch-Kamillenöl erhaltene und für Valeriansäure gehaltene Säure wurde jetzt als eine mit etwas Essigsäure und Propionsäure verunreinigte Angelicasäure erkannt.

Diese Zersetzung der Angelicasäure durch Kalihydrat zu Essigsäure und Propionsäure geht vor sich gemäfs dem Schema : Angelicasäure.


$$C_{10}H_8O_4 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + C_6H_6O_4 + 2\,H,$$

und Chiozza erinnert daran, dafs von homologen Säuren die Acrylsäure eben so zu Essigsäure und Ameisensäure und die Oelsäure zu Essigsäure und Palmitinsäure zersetzt wird :


$$C_6H_4O_4 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + C_2H_2O_4 + 2\,H,$$


$$C_{36}H_{34}O_4 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + C_{32}H_{32}O_4 + 2\,H,$$

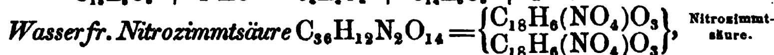
und er vermuthet, dafs Städeler's Damalursäure (1) $C_{14}H_{12}O_4$ eben so zu Essigsäure und Valeriansäure zerfalle.

Die Zimmtsäure giebt nach Chiozza bei Einwirkung von Kali Essigsäure und Benzoësäure : Zimmtsäure.


$$C_{18}H_8O_4 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + C_{14}H_6O_4 + 2\,H,$$

und die Cumarsäure wahrscheinlich Essigsäure und Salicylsäure :


$$C_{18}H_8O_6 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + C_{14}H_6O_6 + 2\,H.$$


Wasserfr. Nitrozimmtsäure $C_{36}H_{12}N_2O_{14} = \begin{Bmatrix} C_{18}H_6(NO_4)O_3 \\ C_{18}H_6(NO_4)O_3 \end{Bmatrix}$, erhielt Chiozza (2) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf nitrozimmts. Kali; sie ist nur wenig löslich in Aether; sie wird durch Alkohol leicht zu Nitrozimmtsäureäther, durch wässeriges Ammoniak leicht zu Nitrocinnamid und nitrozimmts. Ammoniak. Nitrozimmtsäure.

Das *Nitrocinnamid* $C_{18}H_8N_2O_6$, durch Filtriren getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, bildet weifse kurze Nadeln, manchmal auch Körner und dünne Blättchen; es bildet sich auch, doch nur sehr langsam, bei Einwirkung von Ammoniak auf den Nitrozimmtsäure-Aether; bei 150° bräunt es sich, bei 155 bis 160° schmilzt es, bei 260° kocht es unter Zersetzung; es ist in kaltem Weingeist wenig, in Aether ziemlich löslich.

Kolbe (3) sprach in Beziehung auf die Bildung der Salicylsäure aus Anthranilsäure (der wahren Carbanilsäure, vgl. S. 458) durch salpetrige Säure (4) und ihre leichte Zer- Salicylsäure.

(1) Jahresber. f. 1850, 580. — (2) In der S. 440 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 148. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 493.

setzbarkeit zu Kohlensäure und Phenol die Ansicht aus, die Zusammensetzung derselben möge $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}2\,CO_2$, der der Aetherkohlensäure analog, sein.

Kinogerbstoff.

Hennig (1) stellte über das officinelle, im Handel als ostindische bezeichnete, seiner Ansicht nach richtiger als africanisches zu benennende Gummi Kino Versuche an, welche nicht zu bestimmten Resultaten führten. Das untersuchte Kino löste sich unvollständig in Wasser und in Weingeist, nicht in Aether; der weingeistige Auszug röthete das Lackmuspapier etwas deutlicher als der wässerige; keiner dieser Auszüge gab mit Kalkwasser oder weins. Antimonoxyd-Kali einen Niederschlag; der weingeistige Auszug wurde durch Alkalien gefällt, der wässerige nur durch kohlens. Ammoniak; der letztere gab mit Eisenchlorür tiefgrüne Färbung und dann Ausscheidung lauchgrüner Flocken, mit Eisenchlorid einen graugrünen, in's Gelbliche spielenden Niederschlag. Zur Abscheidung des adstringirenden Princips hält Hennig die von Gerding (2) angewendete Ausfällung durch Leimlösung für unvollkommen; im Widerspruch mit Gerding's Angaben fand Hennig auch, dafs der Kinogerbstoff in wässeriger Lösung selbst durch längere Einwirkung von Sauerstoff nicht verändert werde, sondern die Oxydation sich auf die färbende Beimischung beschränke. Zur Reindarstellung des Kinogerbstoffs, welchen er als von der gewöhnlichen Gerbsäure nicht wesentlich abweichend betrachtet, fällte Hennig concentrirte weingeistige Kinotinctur tropfenweise mit basisch-essigs. Bleioxyd, bis von der gebildeten braunrothen Gallerte nur einige Tropfen reinen Wassers abliefen, liefs die Masse bei möglichst niedriger Temperatur so lange mit Wasser zusammen stehen, bis dieses sich zu färben anfing, decantirte und filtrirte dann rasch, setzte dem Filtrat feuch-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 177. — (2) Jahresber. f. 1851, 422.

tes Bleioxydhydrat zu und trocknete die von der Flüssigkeit getrennte Bleioxydverbindung in einem Strom von Wasserstoffgas; der organische Theil derselben zeigte sich nahezu entsprechend der Formel $C_{14}H_{10}O_8$ zusammengesetzt. Einer Bleioxydverbindung, die durch Fällung eines zweiten Auszugs mit einfach-essigs. Bleioxyd erhalten wurde, giebt Hennig die Formel PbO, $C_{18}H_{18}O_{10}$. Die den Gerbstoff in dem Gummi Kino begleitende rothe Substanz glaubte Hennig an Bleioxyd gebunden zu erhalten, wenn er dem wässerigen Auszug des Gummi Kino, der bei längerem Stehen ein feines orangefarbenes Pulver absetzt, nachher Bleioxydhydrat bis nahe zur Entfärbung der Flüssigkeit unter Umschütteln zusetze; für die dadurch abgeschiedene organische Substanz berechnet er die Formel $C_{11}H_5O_{10}$ und bezeichnet sie als *Kinosäure*. Dann finde sich im Kino noch ein Körper, welchen Hennig als eine Pectinsubstanz betrachtet, ferner Ulminsäure, und etwa 2 pC. unorganische Substanzen (Asche). Kinogerbstoff.

Wittstein (1) erhielt aus chinesischen Galläpfeln, die gepulvert mit Wasser befeuchtet 6 Wochen lang an einem mäfsig warmen Orte gestanden hatten, nur wenig Gallussäure (kaum 17 pC.), mehr aber (fast 50 pC.), wenn er ⅛ gewöhnliche Galläpfel oder Bierhefe zusetzte. Er glaubt, dafs es den chinesischen Galläpfeln an einem Ferment fehle, welches die aus Gallussäure und Zucker gepaarte Gerbsäure zersetzt. Gallussäure.

A. Pauli (2) fand unter Pettenkofer's Leitung, dafs in rohem Holzessig erhebliche Mengen Pyrogallussäure enthalten sind. — Zur Darstellung von Pyrogallussäure empfiehlt H. Grüneberg (3), chinesische Galläpfel gröblich zerstampft zweimal mit Wasser auszukochen und auszupressen, und den Abdampfrückstand des Extracts in Pyrogallussäure.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 72; Pharm. J. Trans. XII, 444. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 256. — (3) J. pr. Chem. LX, 479; vgl. Jahresber. f. 1850, 586.

Portionen von ½ Pfund in einer flachen Schale mit einem in schiefer Richtung eingesetzten Thermometer, übergebundener Gaze und aufgebundenem Papierhut im Sandbad bei 190 bis 200° der Sublimation zu unterwerfen. Aus den chinesischen Galläpfeln erhielt er auf diese Art 4 pC. Pyrogallussäure.

Ameisensäure.

D. Campbell (1) giebt an, etwas Ameisensäure in mehreren menschlichen Secreten, namentlich in Erbrochenem und in Harn, und auch in Blut gefunden zu haben.

Essigsäure.

Rammelsberg (2) hat die Krystallform mehrerer essigs. Salze untersucht. An den monoklinometrischen Krystallen des *essigs. Baryts* BaO, $C_4H_3O_3$ + 3 HO beobachtete er die Flächen ∞P . ∞P∞ . 0 P . + P . + P∞; Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 2,1362 : 1,2222, Winkel der beiden letzteren Axen = 66°33′; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 125°56′, 0 P : ∞P = 100°25′, + P∞ : ∞P∞ = 100°45′, + P∞ : 0P = 145°48′; die Krystalle sind spaltbar nach 0 P, weniger nach ∞P∞, sie sind prismatisch ausgebildet in der Richtung der Orthodiagonale. — Die gleichfalls in der Richtung der Orthodiagonale ausgebildeten monoklinometrischen Krystalle von *essigs. Bleioxyd* PbO, $C_4H_3O_3$ + 3 HO zeigten aufser ∞P . ∞P∞ . 0 P auch + P∞; für sie giebt er das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 2,1791 : 2,4790, den Winkel zwischen den beiden letzteren = 70°12′; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 128°0′, 0P : ∞P = 98°33′, + P∞ : ∞P∞ = 130°20′, + P∞ : 0P = 119°52′. — In derselben Richtung prismatisch ausgedehnt erscheinen die monoklinometrischen Krystalle des *essigs. Zinkoxyds* ZnO. $C_4H_3O_3$ + 3 HO, mit den Flächen 0 P . ∞P∞ . ∞P . + 2 P∞ . + P . + ⅓ P; Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Haupt-

(1) Chem. Gaz. 1853, 310; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 255; ferner Chem. Gaz. 1854, 52. — (2) Pogg. Ann. XC, 25.

axe nach Brooke's früheren Messungen, mit welchen die von Rammelsberg sehr nahe übereinstimmen, = 1 : 2,0683 : 1,8136, Winkel der beiden letzteren Axen = 46°28′; die Krystalle bilden häufig Zwillinge mit der Zusammensetzungsfläche 0 P. — *Essigs. Nickeloxydul* NiO, $C_4H_3O_3$ + 4 HO bildet kleine monoklinometrische Krystalle, welche etwa die 6fache Menge Wasser von mittlerer Temperatur zur Auflösung erfordern, mit den Flächen ∞P . 0P . — Ṗ. (P∞); Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,7216 : 0,4143, Winkel der beiden letzteren Axen = 86°35′; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 71°32′, — P : — P = 139°36′, 0 P : ∞P = 92°56′, 0 P : (P∞) = 157°32′. Mit letzterem Salze ist das *essigs. Kobaltoxydul* CoO, $C_4H_3O_3$ + 4 HO isomorph, doch herrscht bei diesem 0 P mehr vor, als bei dem vorigen Salz, (P∞) wurde daran nicht beobachtet, hingegen ∞P∞; das Axenverhältnifs ist bei dem Kobaltsalz = 1 : 0,7196 : 0,4030, der Winkel der schief geneigten Axen 85°19′; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 71°18′, — P : — P = 140°4′, 0 P : ∞ P = 93°48′; Zwillingskrystalle zeigen sich mit der Zusammensetzungsfläche ∞P∞. — *Essigs. Manganoxydul* bildet luftbeständige, leichtlösliche, blafsrothe rhombische Krystalle MnO, $C_4H_3O_3$ + 4 HO mit den Flächen P . 0 P . ∞P̆∞; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,511 : 1 : 1,3095, und die Neigung der Flächen in den Endkanten = 141°40′ und 65°28′, in den Seitenkanten 129°6′; die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen von ∞P̆∞, und nach der letztern Fläche vollkommen spaltbar. Essigsäure.

An den Krystallen des Aldehyd-Ammoniaks beobachtete Rammelsberg (1) aufser dem Hauptrhomboëder R auch das Rhomboëder — ½ R, am ersteren den Endkantenwinkel 85°16′ (wonach die Hauptaxe = 1,3949), und Spaltbarkeit nach R. Aldehyd.

(1) Pogg. Ann. XC, 39.

Aldehyd.

Die Krystalle des Aldehyd-Ammoniaks werden bekanntlich an der Luft und im Licht braun und schmierig, und zuweilen unter dem Aethergemische, in dem sie sich gebildet hatten, nach einiger Zeit zu einem klaren braunen Liquidum. Bei der Destillation einer solchen Masse mit überschüssigem Aetzbaryt erhielt Aderholdt, wie Wöhler (1) mittheilt, viel Ammoniak und eine geringe Menge einer eigenthümlich riechenden flüchtigen Substanz als Destillat, und im Rückstand war viel ameisens. Baryt enthalten. Wöhler hebt noch hervor, daſs farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak nicht durch concentrirte Aetzkalilösung zersetzt werden.

Propionsäure (Metacetonsäure).

Winckler (2) giebt an, aus dem Destillat einer geringen Sorte 1851er Bergsträſser Weins Propionsäure erhalten zu haben.

Wrightson (3) hat mehrere Verbindungen der Propionsäure untersucht. — *Propions. Kalk*, durch Neutralisiren wässeriger Propionsäure mit kohlens. Kalk erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in büschelförmig vereinigten langen Prismen, die an der Luft unverändert bleiben und noch nach dem Trocknen über Schwefelsäure $CaO, C_6H_5O_3 + HO$ sind (das Wasser entweicht bei 100°). *Propions. Kupferoxyd*, in derselben Art erhalten, ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in grünen Octaëdern, die über Schwefelsäure getrocknet $CuO, C_6H_5O_3 + HO$ sind (das Wasser entweicht bei 100°). Auch der aus der wässerigen Lösung in groſsen Prismen krystallisirende *propions. Baryt* ist über Schwefelsäure getrocknet $BaO, C_6H_5O_3 + HO$ und wird erst bei 100° wasserfrei. *Propions. Amyloxyd* $C_{10}H_{11}O, C_6H_5O_3$, durch Destillation äquivalenter Mengen von amylätherschwefels. und propions. Kali erhalten, ist eine farblose, nach Ananas riechende, bei

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 375; Pharm. Centr. 1853, 928. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 209. — (3) In der S. 391 angef. Abhandl.

etwa 155° siedende Flüssigkeit, wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Weingeist und in Aether löslich.

Buttersäure.

Bertram (1) empfiehlt, die bei der Bereitung des milchs. Eisenoxyduls nach Wöhler's (2) Verfahren (Digeriren von Eisenfeile mit saurer Milch unter Zusatz von Milchzucker) nach der Abscheidung dieses Präparats bleibende Flüssigkeit zur Darstellung von Buttersäure zu verwenden, indem man sie mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gemischt einige Wochen an einem warmen Orte stehen läfst und dann die Buttersäure durch Destilliren der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren des Destillats mit kohlens. Natron, Eindampfen und abermaliges Destilliren des Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure abscheidet.

Valeriansäure.

Zur Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl empfiehlt H. Grüneberg (3), $2^3/_4$ Pfund chroms. Kali in einer Retorte mit $4^1/_2$ Pfund heifsem Wasser zu übergiefsen, und in dünnem Strahle ein erkaltetes Gemisch aus 1 Pfund Fuselöl und 4 Pfund Schwefelsäure, verdünnt mit 2 Pfund Wasser, zufliefsen zu lassen; er destillirt 1 mal, und rechnet auf eine Ausbeute von 18 Loth öliger Valeriansäure.

Gibbs (4) hat einige Versuche über das Kakodyl der Valeriansäure mitgetheilt. Bei der Destillation von valerians. Kali mit einem gleichen Gewicht arseniger Säure ging eine schwere ölige, schwach gelbliche, durchdringend unangenehm nach Knoblauch riechende, an der Luft stark rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit über, die mit Quecksilberchloridlösung einen dicken weifsen Niederschlag gab (an der Stelle des knoblauchartigen Geruchs trat hierbei ein aromatischer, an den des valerians. Amyloxyds erinnernder auf), in Wasser löslich war, Quecksilberoxyd zu Metall zu reduciren schien, und bei längerem

(1) Zeitschr. Pharm. 1853, 43. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 149; Berzelius' Jahresber. XXIV, 218. — (3) J. pr. Chem. LX, 169. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 118; Chem. Gaz. 1853, 125; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 222.

Aufbewahren in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse zu einer Masse grofser glänzender harter vierseitiger Prismen wurde, welche fast farblos und ausgeprefst geruchlos waren, sauer reagirten, sich in Wasser lösten und durch Silberoxyd vollständig zersetzt wurden.

Capronsäure. Chiozza (1) erhielt die *wasserfreie Capronsäure* $C_{24}H_{22}O_6 = \begin{Bmatrix} C_{12}H_{11}O_3 \\ C_{12}H_{11}O_3 \end{Bmatrix}$ durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf caprons. Baryt. Nach der Trennung von dem phosphors. Baryt und Chlorbaryum mittelst Aether und von der sich stets in geringer Menge bildenden wasserhaltigen (gewöhnlichen) Capronsäure mittelst kohlens. Natrons bleibt die wasserfreie Capronsäure beim Verdampfen ihrer ätherischen Lösung als ein farbloses, der wasserfreien Caprylsäure (2) sehr ähnliches Oel zurück, welches im reinen Zustande nicht unangenehm riecht, aber an feuchter Luft bald den Geruch der wasserhaltigen Säure annimmt.

Caprons. Magnesia krystallisirt nach Wrightson (3) in kleinen büschelförmig gruppirten Nadeln, und scheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1 Aeq. Wasser zurückzuhalten.

Stearinsäure. Rowney (4) untersuchte das bei Destillation der Stearinsäure mit Kalk sich bildende feste Zersetzungsproduct. Er destillirte käufliche Stearinsäure mit ihrem halben Gewicht an Kalk, und reinigte die beim Erkalten des Destillats sich ausscheidenden Krystalle durch wiederholtes Schmelzen, Mischen mit Aether und Auspressen des beim Erkalten sich Abscheidenden, dann noch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether. Die gereinigte Sub-

(1) Compt. rend. XXXVI, 630; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 259; J. pr. Chem. LIX, 63; Pharm. Centr. 1853, 301; ausführlicher, zusammen mit Chiozza's früheren Untersuchungen über wasserfreie Säuren, Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 196. — (2) Jahresber. f. 1852, 454. — (3) In der S. 391 angef. Abhandl. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VI, 97; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 493; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 285; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 490.

stanz schmolz bei 76° und erstarrte bei 72° krystallinisch. Stearinsäure.
Nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung stimmte sie mit den von Bussy (1), Redtenbacher (2) und Varrentrapp (3) durch Destillation der Stearinsäure oder der Margarinsäure mit Kalk erhaltenen festen Producten überein; Rowney drückt ihre Zusammensetzung, mit Rücksicht auf die des Brom-Substitutionsproducts, durch $C_{25}H_{28}O$ aus, und bezeichnet die Substanz als *Stearen.* — Jod wirkt auf diese Substanz selbst beim Schmelzen nicht ein. Bei Zusatz von Brom zu der geschmolzenen Substanz wird Bromwasserstoff frei und eine rothe ölige Flüssigkeit bildet sich, die unter Wasser krystallinisch erstarrt; letztere gab nach dem Auswaschen mit verdünntem wässerigem Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether Büschel von mikroscopischen quadratischen Blättchen, die bei 43 bis 45° schmolzen und deren Zusammensetzung am besten der Formel $C_{28}H_{27}BrO$ entsprach.

Fette Säuren in Fuselöl.

Wetherill (4) fand in neutral reagirendem Fuselöl, welches bei der Rectification von theils aus Korn, theils aus Mais dargestelltem Weingeist zurückgeblieben war, Essigsäure und Caprylsäure, weniger bestimmt auch Ameisensäure, Capronsäure und Oenanthylsäure; ferner aufser etwas Weingeist noch Amylalkohol, aber keinen Butylalkohol. — Fehling (5) fand im Fuselöl von Weingeist aus Runkelrübenmelasse verschiedene freie flüchtige fette Säuren (Caprinsäure, Caprylsäure u. a.) und ein neutrales Fett, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der Formel $C_{23}H_{21}O_4$ oder $C_{23}H_{22}O_4$ entsprach, und welches bei dem

(1) Ann. ch. phys. [2] LIII, 398; Berzelius' Jahresber. XIV, 353. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 58; Berzelius' Jahresber. XXI, 294. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 80; Berzelius' Jahresber. XXI, 294. — (4) Chem. Gaz. 1853, 281; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 202. — (5) Aus d. Bericht über die 29. Versammlung (1852) deutscher Naturforscher und Aerzte in Dingl. pol. J. CXXX, 77; J. pharm. [3] XXV, 74.

Erhitzen Acroleïngeruch entwickelte und bei dem Verseifen mit Kali reine Caprinsäure gab.

Fette Säure im Erdnufsöl.

Göfsmann (1) untersuchte die im Erdnufsöl, welches aus den Früchten der *Arachis hypogaea* L. dargestellt wird, enthaltene Säure. Das aus der Natronseife abgeschiedene Säuregemenge wurde zur Entfernung flüssiger fetter Säuren mit dem 5- bis 6 fachen Volum kalten Weingeists macerirt und der ungelöste Theil ausgeprefst. Der letztere wurde dann in Weingeist gelöst, und die bis fast zum Sieden erhitzte Lösung mit so viel Essigsäure versetzt, dafs bei Zusatz von überschüssigem weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd in der Hitze keine Fällung eintrat. Die nach dem Erkalten und 48 stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Flüssigkeit (2) getrennt und mit Weingeist und Salzsäure zersetzt; nach Abfiltriren des Chlorbleis und Verdampfen eines Theils des Weingeists wurden die entstandenen Aether der fetten Säuren durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und nach vollständiger Verjagung des Weingeists die neu entstandene Natronseife wieder mit Salzsäure zerlegt. Die hierbei abgeschiedene Mischung fetter Säuren wurde in Weingeist gelöst und die Lösung fractionirt mittelst weingeistiger essigs. Magnesia gefällt. In den zuerst gefällten Portionen war eine Säure enthalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 74,5 bis 75° zeigte und von Göfsmann als *Arachinsäure* bezeichnet wird. Diese Säure krystallisirt in sehr kleinen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 75°, erstarrt bei 73°,5 mit strahligem Gefüge, löst sich nur sehr wenig in gewöhnlichem kaltem Weingeist, schwer in kaltem, leicht in heifsem wasserfreiem Weingeist, sehr leicht in Aether; ihre Zusammensetzung entsprach am

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 50; J. pr. Chem. LXI, 236; J. pharm. [3] XXV, 158. — (2) Die in der letzteren noch enthaltenen Bleisalze fetter Säuren wurden mittelst Ammoniak ausgefällt. Die darin enthaltenen Säuren hat Göfsmann noch nicht genauer untersucht.

nächsten der Formel $C_{40}H_{40}O_4$, und Göfsmann vermuthet, dafs diese Säure mit Heintz' Butinsäure (vgl. S. 448) identisch sein möge. Der Aether dieser Säure, durch Sättigen der weingeistigen Lösung der Säure mit salz. Gas bei 80° bis 90° und Abscheiden mit Wasser dargestellt und durch Lösen in Weingeist, Behandeln der Lösung mit verdünntem wässerigem kohlens. Natron, Abscheiden mit Wasser und Wiederholen dieser Operationen von freier Säure befreit, ist eine durchscheinende, etwas zähe krystallinische Masse und ergab möglichst gereinigt den Schmelzpunkt 50° und eine der Formel $C_{44}H_{44}O_4$ entsprechende Zusammensetzung. Fette Säure im Erdnufsöl.

Websky (1) hat Untersuchungen über das Rapsöl und zwei daraus dargestellte fette Säuren veröffentlicht. Er hält es für wahrscheinlich, dafs die Angabe, das Oel der Samen von *Brassica napus* enthalte Margarin und Oleïn, lediglich auf einer Annahme beruhe. Das aus reinem Samen ausgeprefste Oel fand Websky in den oberen Schichten grünlichgelb, in den unteren goldgelb, eigenthümlich riechend, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich; bei 200° färbte es sich grüngelb, bei etwa 350° begann es unter Zersetzung zu kochen; bei 0° gestand es allmälig zu einer butterartigen Masse, die bei 5 bis 6° wieder schmolz. Der grüngelbe Farbstoff des Oels scheint in Wasser löslich zu sein und mit Bleioxyd eine unlösliche Verbindung einzugehen. — Das Rapsöl enthält Glycerin und mehrere Säuren; aus der Bleiseife desselben zieht Aether, aus der Natronseife Weingeist das Salz einer leichter schmelzbaren Säure aus, während das Salz einer schwerer schmelzbaren zurückbleibt. Doch liefsen sich so nicht reine Salze erhalten. Als die aus der Natronseife durch Salzsäure abgeschiedene fette Säure, nach vollständigem Auswaschen der Salzsäure, in einem gleichen Volum Weingeist von 0,835 spec. Gew. gelöst und die Lösung in Eis abgekühlt Fette Säuren im Rapsöl.

(1) J. pr. Chem. LVIII, 449; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 808.

Fette Säuren im Rapsöl.

wurde, erfüllte sie sich bei 5° mit Krystallen, die durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden. Websky bezeichnet dieselben als *Brassinsäure*. Dieselbe ist weifs, geschmack- und geruchlos, bei 32 bis 33° schmelzend und nahe unter dieser Temperatur mit glänzender Oberfläche und innen grofsblätterig krystallinisch erstarrend, unlöslich in Wasser, über ihrem Schmelzpunkt nach jedem Verhältnifs löslich in Weingeist (beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt die Säure in strahlenförmig um einen Mittelpunkt gruppirten Nadeln) und in Aether (beim Erkalten scheidet sich die Säure talgartig ab); sie röthet geschmolzen und in der weingeistigen Lösung das Lackmuspapier. Längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, färbt sie sich etwas gelblich und ihr Schmelzpunkt wird niedriger; nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° verliert sie allmälig die Fähigkeit zu krystallisiren. Die freie Säure hält Websky für $C_{45}H_{43}O_4$, ihr Natronsalz für $NaO, C_{45}H_{42}O_3$ (bei den Versuchen, ein reines Bleioxydsalz darzustellen, veränderte sich die Säure). Eine isomerische Modification der Brassinsäure erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe, oder durch Behandeln von Rapsöl mit salpetriger Säure, Verseifen desselben, Abscheiden der Säure aus der Seife und wiederholtes Umkrystallisiren derselben; diese Modification ist weifs, geruch- und geschmacklos, scheidet sich aus der weingeistigen Lösung talgartig ab, schmilzt bei 59 bis 60° und erstarrt bei 58 bis 59° zu einer aus feinen, dendritenförmig gruppirten Nadeln bestehenden Masse, und verliert bei längerem Erhitzen auf 120° unter bräunlicher Färbung ihre Fähigkeit zu krystallisiren. — Die von der Brassinsäure getrennte flüssige fette Säure ist nach Websky verschieden von der gewöhnlichen Oelsäure; sie bräunte sich an der Luft, roch ranzig, zeigte bei 0° nur schwache Spuren von Krystallisation, wurde beim Einleiten von salpetriger Säure fest, liefs aber unter den Destillationsproducten keine Fettsäure erkennen.

Fette Säuren im Rapsöl.

Städeler (1) hält es für wahrscheinlich, dafs Websky's Brassinsäure mit Darby's Erucasäure (2) $C_{44}H_{42}O_4$ identisch sei und in die Reihe der Säuren $C_nH_{n-2}O_4$ gehöre. Die flüssige Säure des Rapsöls sei auch wohl mit der flüssigen Säure des fetten Senföls identisch, deren Barytsalz nach Darby BaO, $C_{38}H_{36}O_4$, nach Städeler's Vermuthung BaO, $C_{38}H_{35}O_3$ + HO oder auch vielleicht BaO, $C_{40}H_{37}O_3$ + 2 HO ist.

Fette Säuren im Rindstalg.

Heintz (3) hat den Rindstalg untersucht. Für das daraus dargestellte Stearin (erhalten durch Eingiefsen des geschmolzenen Fetts in warmen Aether, Auspressen des nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Stearins, und öfteres Wiederholen dieser Operationen), welches bei 60,7 bis 61°,2 schmolz, fand er dieselbe Zusammensetzung (76,4 bis 76,6 pC. Kohlenstoff und 12,3 bis 12,6 pC. Wasserstoff), wie für das aus Hammeltalg dargestellte (4). — Den flüssigen Theil der fetten Säuren des Rindtalgs, welcher vorzugsweise in dem in Aether löslichen Theile des Bleisalzes der leichter in Alkohol löslichen fetten Säuren enthalten ist, fand Heintz wesentlich aus Oelsäure bestehend, begleitet von einer geringen Menge einer anderen Säure von niedrigerem Atomgewicht; bei Behandlung des mit diesem Säuregemenge dargestellten Barytsalzes mit Aether blieb reiner ölsaurer Baryt BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ ungelöst, während der Aether ein Barytsalz auflöste, das bei wiederholtem Fällen der ätherischen Lösung mittelst wenig Alkohol erst klebrig, dann flockig ausgeschieden wurde und in letzterem Zustand, bei 110° getrocknet, 45,6 pC. Kohlenstoff, 6,4 Wasserstoff und 33,4 Baryt ergab; der abweichenden Zusammensetzung ungeachtet hält Heintz die im Rindstalg neben

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 133; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 811. — (2) Jahresber. f. 1849, 347. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 579; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 295. — (4) Heintz' Analyse des letzteren Stearins vgl. Jahresber. f. 1851, 447. Duffy's Untersuchungen über die gleiche Zusammensetzung des aus Hammeltalg und aus Rindstalg dargestellten Stearins vgl. Jahresber. f. 1852, 513.

Fette Säuren im Rindstalg.

Oelsäure enthaltene flüssige Säure von der im Hammeltalg enthaltenen (1) entsprechenden nicht für wesentlich verschieden, aber das aus dem Rindstalg dargestellte Barytsalz für die reiner erhaltene Verbindung derselben. — Den festen Theil der fetten Säuren des Rindstalgs fand Heintz, wie den entsprechenden der Säuren des Hammeltags, aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestehend; nur schien im Rindstalg die Menge der Palmitinsäure gegen die der Stearinsäure etwas gröfser zu sein. Für die aus dem Rindstalg erhaltene Stearinsäure bestätigte Heintz den Schmelzpunkt 69 bis 69°,2 und die Zusammensetzung $C_{36}H_{36}O_4$, für die Palmitinsäure den Schmelzpunkt 62° und die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$.

Heintz untersuchte noch folgende Salze der *Palmitinsäure*, welche er alle der Formel RO, $C_{32}H_{31}O_3$ entsprechend zusammengesetzt fand, und deren Darstellung nach den von ihm für die Verbindungen der Stearinsäure angewendeten Verfahrungsweisen (2) geschah : das Natronsalz (es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als gallertartige Masse ab, die bei längerer Einwirkung einer hinreichenden Menge Alkohol zu blätterigen Krystallen wird), das Magnesiasalz (einen schneeweifsen lockeren krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Erkalten der Lösung in kochendem Alkohol fast vollständig in mikroscopischen rechtwinkeligen Blättchen wieder abscheidet, und bei etwa 120° schmilzt), das Barytsalz (ein perlmutterglänzendes weifses krystallinisches Pulver, welches bei dem Erhitzen sich vor dem Schmelzen zersetzt), das Bleisalz (ein schneeweifses Pulver, welches zwischen 110 und 120° schmilzt und beim Erkalten zu einer weifsen unkrystallinischen Masse erstarrt), das Kupferoxydsalz (ein hell-grünlichblaues, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Salz, das bei vorsichtigem Erhitzen zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, wenig stärker erhitzt sich aber zersetzt), das Sil-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 515. — (2) Jahresber. f. 1852, 516 f.

bersalz (ein amorphes weifses, sich im Tageslicht nicht schwärzendes Pulver) und die Aethyloxydverbindung (sie schmilzt bei 24°,2, erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch, scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung bei 5 bis 10° in langen flachen Nadeln ab).

Fette Säuren in der Butter.

Unter den nicht flüchtigen Säuren der Butter hatte C. Bromeis (1) die feste Säure als Margarinsäure und die flüssige als eine von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene *Butterölsäure* betrachtet. Heintz (2), welcher die Margarinsäure als eine Mischung von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt hatte (3), betrachtete demgemäfs beide letzteren Säuren als Bestandtheile der in der Butter enthaltenen fetten Säuren, und durch fractionirte Fällung der heifsen alkoholischen Lösung mittelst essigs. Magnesia und Umkrystallisiren stellte er aus von Bromeis selbst bereiteter s. g. Margarinsäure Stearinsäure und Palmitinsäure dar.

Bei der vollständigeren Untersuchung der aus der Butter zu erhaltenden nicht flüchtigen fetten Säuren fand Heintz Folgendes. Aus der verseiften Butter wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen bis zum vollständigen Verjagen der flüchtigen Säuren eine fast feste fette Masse und eine glycerinhaltige Flüssigkeit erhalten. Die Masse der fetten Säuren wurde in wenig Alkohol gelöst, das bei dem Erkalten sich Ausscheidende ausgeprefst, und diese Operationen mehrmals wiederholt. Was im Alkohol gelöst blieb, wurde durch Sättigen der Lösung mit Ammoniak und Zusatz von essigs. Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auskochen mit Wasser und Trocknen in viel Aether zertheilt und das Ungelöste ausgeprefst. Die ätherische Lösung wurde mittelst Salzsäure zersetzt, aus der oben aufschwimmenden ätherischen Lösung der Oelsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 46; Berzelius' Jahresber. XXIII, 650. — (2) Pogg. Ann. XC, 137; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 503; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 300; J. pr. Chem. LX, 301; Pharm. Centr. 1853, 692; Chem. Gaz. 1853, 441; Instit. 1854, 32; J. pharm. [3] XXV, 71. — (3) Jahresber. f. 1852, 518.

Fette Säuren in der Butter.

der Aether abdestillirt, der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chlorbaryum gefällt. Aus dem so erhaltenen, mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschenen, dann getrockneten öls. Baryt zog Aether nur eine sehr kleine Menge eines anderen Barytsalzes aus; das rückständige Salz gab nach noch weiterer Reinigung durch Zerlegung, Binden der Säure an Bleioxyd, Zerlegen des Bleisalzes, Binden der Säure an Baryt und Umkrystallisiren des Barytsalzes aus der Lösung in siedendem Alkohol die Barytverbindung der gewöhnlichen Oelsäure BaO, $C_{36}H_{33}O_3$, wonach die Butterölsäure als eine von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure nicht existirt.

Die festen fetten Säuren aus der Butter suchte Heintz durch oft wiederholte fractionirte Fällungen, namentlich mit essigs. Magnesia, und Umkrystallisiren zu trennen. In dem aus der heifsen alkoholischen Lösung durch essigs. Magnesia zuerst gefällten Niederschlag fand er neben *Stearinsäure* noch eine andere, als *Butinsäure* bezeichnete Säure von höherem Atomgewicht, für welche er die Formel $C_{40}H_{40}O_4$ für wahrscheinlich hält; ferner fand er *Palmitinsäure* (diese herrscht unter den festen fetten Säuren der Butter vor), und in dem in Alkohol löslichsten, durch essigs. Magnesia schwieriger fällbaren Theil eine Säure, die er als identisch mit der *Myristinsäure* $C_{28}H_{28}O_4$ betrachtet. — Er macht noch darauf aufmerksam, dafs die Anzahl der Kohlenstoffatome in diesen vier Säuren durch 4 theilbar ist und dasselbe für die aus der Butter darstellbaren flüchtigen Säuren der Fall ist; er glaubt, dafs dies allgemein für die bei Verseifung von Fetten auftretenden Säuren gelte, und vermuthet, die von ihm bei der Untersuchung des Wallraths (1) als *Cetinsäure* $C_{30}H_{30}O_4$ und *Cocinsäure* $C_{26}H_{26}O_4$ beschriebenen Säuren, bei welchen dies nicht zutrifft, möchten Gemenge gewesen sein.

(1) Jahresber. f. 1852, 505.

Göfsmann (1) hat das Cantharidenfett untersucht, welches als Rückstand von dem ätherischen Auszug der Canthariden erhalten worden war. Das stark nach Canthariden riechende grüne Fett zeigte Butterconsistenz und reagirte sauer; bei wiederholtem Digeriren desselben mit Wasser von 60 bis 70° nahm das Wasser gelbe Färbung, bitteren Geschmack und saure Reaction an. Das gereinigte Fett schmolz bei 34 und erstarrte bei 32°, es reagirte immer noch sauer, löste sich in 3 bis 4 Th. kalten Aethers, in 5 bis 6 Th. siedenden 85procentigen Weingeists, wurde schon in der Kälte durch Aetzkali und in der Wärme durch kohlens. Natron verseift. Göfsmann betrachtete es als eine saure Verbindung von Lipyloxyd mit Margarinsäure und Oelsäure; eine flüchtige Säure liefs sich nicht darin mit Bestimmtheit nachweisen. Die Margarinsäure und die Oelsäure wurden aus dem Säuregemische, welches durch Zerlegung der Natronseife des Cantharidenfetts erhalten worden war, durch Krystallisiren, durch Behandeln des Natron- und des Kalksalzes mit Aether, endlich auch nach dem von Heintz (2) empfohlenen Verfahren durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd getrennt; es wurde so eine nach dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung als Margarinsäure betrachtete Säure erhalten, und Oelsäure, deren Barytsalz die Zusammensetzung BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ ergab. Andere Säuren liefsen sich in dem Cantharidenfett nicht auffinden. — Später fand Göfsmann (3) auf Veranlassung von Heintz, welcher die Margarinsäure als ein Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure betrachtet (4), dafs nach dem von Letzterem später empfohlenen Verfahren der fractionirten Fällung mit essigs. Magnesia sich die als Margarinsäure betrachtete feste fette Säure des Cantharidenfetts wirklich in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegen liefs.

Säuren des Cantharidenfetts.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 317; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 49. — (2) Jahresber. f. 1851, 639. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 123. — (4) Jahresber. f. 1852, 518.

Ueber die Zusammensetzung einiger Fette und fetten Säuren.

J. J. Pohl (1) hat die bisherigen Angaben über die Zusammensetzung einiger Fette discutirt und die früheren Analysen zu dem Ende gleichmäfsig nach den neuerdings für die Elemente der Fette angenommenen Atomgewichten umgerechnet. Die Schlufsfolgerungen, zu welchen Pohl so kommt, sind : dem Glycerin sei die Formel $C_3H_4O_3$ mit gröfserer Wahrscheinlichkeit beizulegen, als $C_6H_8O_6$; der Palmitinsäure entspreche die Formel $C_{30}H_{30}O_4$, nicht $C_{32}H_{32}O_4$; das japanische Wachs sei neutrales palmitins. Glycyloxyd $C_3H_3O_2$, $C_{30}H_{29}O_3$; die Myristinsäure sei nicht $C_{28}H_{28}O_4$, sondern $C_{27}H_{27}O_4$ oder $C_{26}H_{26}O_4$; die Laurostearinsäure sei wirklich $C_{24}H_{24}O_4$ und das Laurostearin saures laurostearins. Glycyloxyd $C_3H_3O_2$, 2 $C_{24}H_{23}O_3$. Das bisher untersuchte Stearin sei stets ein Gemenge gewesen; die s. g. Palmitonsäure sei als ein Gemenge von Palmitinsäure mit Zersetzungsproducten derselben zu betrachten. Die Margarinsäure betrachtet Pohl mit Heintz als ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Fette und fette Säuren.

J. Lefort (2) hat im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (3) über die Einwirkung des Chlors und des Broms auf fette Körper folgende Angaben mitgetheilt. Das Chlor und das Brom wirken leicht auf das Stearin, das Margarin und das Oleïn ein, während das Jod den Fetten nur wenig Wasserstoff entzieht. Die entstehenden Verbindungen — dargestellt wie in Lefort's früherer Mittheilung angegeben wurde — sind specifisch schwerer als Wasser; die aus Stearin und Chlor oder Brom entstehenden Verbindungen (nach Lefort $C_{76}H_{66}Cl_4O_8$ und $C_{76}H_{66}Br_4O_8$) wie auch die aus Margarin entstehenden sind weicher und leichter schmelzbar als reines Stearin und Margarin, die aus Oleïn und Chlor oder Brom entstehenden sind hingegen

(1) Wien. Acad. Ber. X, 485; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 596. — (2) Compt. rend. XXXVII, 28; Instit. 1853, 285; J. pr. Chem. LX, 179; Pharm. Centr. 1853, 491; ausführlicher J. pharm. [3] XXIV, 113. — (3) Jahresber. f. 1852, 523.

von dickerer Consistenz als ersteres. — Auf die fetten Säuren wirkt nach Lefort das Jod nicht ein. Chlor und Brom werden von Stearinsäure und Margarinsäure nur in geringer Menge aufgenommen, ohne dafs sich Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bilden. Die Oelsäure werde indefs bei Behandlung mit Chlor in der früher angegebenen Weise zu $C_{36}H_{32}Cl_2O_4$, einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körper von brauner Farbe und 1,082 spec. Gew. bei 7°,9, welcher bei 190° zu sieden beginne. Das aus Oelsäure durch die Einwirkung von Brom entstehende Product $C_{36}H_{32}Br_2O_4$ sei noch dunkler braun gefärbt, zeige 1,272 spec. Gew. bei 7°,5 und koche bei 200°.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Fette und fette Säuren.

Berthelot (1) hat zahlreiche Verbindungen des Glycerins (2) mit verschiedenen Säuren dargestellt. Von solchen Verbindungen waren früher die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure, von neutralen Verbindungen, die den natürlichen Fetten vergleichbar sind, aber nur die von Pelouze und Gélis aus Buttersäure und Glycerin erhaltene bekannt. Die verschiedenen von Berthelot angegebenen Verbindungen sind neutral, entstehen aus Säure und Glycerin unter Ausscheidung von Wasser, werden durch Alkalien langsam, ferner meistens durch Bleioxyd bei erhöhter Temperatur und auch durch concentrirte Salzsäure zu Säure und Glycerin zerlegt; bei Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff bildet sich daraus unter Freiwerden des Glycerins der Aether der mit dem Glycerin

Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

(1) Compt. rend. XXXVII, 398; J. pharm. [3] XXIV, 259; Instit. 1853, 301; Arch. ph. nat. XXIV, 176; J. pr. Chem. LX, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 304; Pharm. Centr. 1853, 721. 737; Chem. Soc. Qu. J. VI, 280; Chem. Gaz. 1853, 421; vorläufige Anzeige einiger Resultate Compt. rend. XXXVI, 27; J. pharm. [3] XXIII, 410; J. pr. Chem. LVIII, 412; Pharm. Centr. 1853, 102; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLI, 216, zusammen mit Untersuchungen, die im Jahresber. f. 1854 zu besprechen sind. — (2) Ueber die Darstellung und Reinigung des Glycerins im Grofsen haben C. Morfit (Pharm. J. Trans. XIII, 84; J. pharm. [3] XXIV, 357) und Chevallier (J. chim. méd. [3] IX, 465; Pharm. J. Trans. XIII, 137) Mittheilungen gemacht.

Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

vereinigt gewesenen Säure; durch Ammoniak werden diese Verbindungen allmälig in Amide verwandelt. Wenige nur sind unzersetzt flüchtig; einzelne (Stearin, Margarin, Palmitin, Oleïn) lassen sich in kleiner Menge im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen, wie schon Chevreul für die natürlich vorkommenden Verbindungen beobachtete; die meisten zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Acroleïn. — Diese Verbindungen entstehen beim längeren Aufeinanderwirken von Säure und Glycerin in verschlossenen Gefäſsen bei erhöhter Temperatur, in sehr kleiner Menge auch schon bei den gewöhnlichen Wärmegraden. Auch durch Einwirkung von salzs. Gas auf ein Gemische von syrupdickem Glycerin und Säure entstehen sie, aber enthalten dann Chlorhydrin (vgl. S. 455), welches sich nicht vollständig davon abscheiden läſst.

Von Verbindungen nicht flüchtiger fetter Säuren mit Glycerin macht Berthelot folgende namhaft, deren Formeln wir hier mittheilen wie er sie aufstellt, obgleich die Zusammensetzung einzelner in Betracht kommender Säuren von andern Chemikern anders aufgefaſst wird. Stearinsäure bildet mit einem gleichen Gewicht Glycerin 26 Stunden lang auf 200° erhitzt *Monostearin* $C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$; die nach dem Erkalten über dem überschüssigen Glycerin aufschwimmende feste Schichte wird geschmolzen, mit etwas Aether und dann mit Kalkhydrat versetzt, um die nicht in Verbindung getretene Säure zu trennen, eine Viertelstunde lang auf 100° erhitzt, und mit siedendem Aether ausgezogen. Aus diesem erhält man das Monostearin als weiſse, in kaltem Aether sehr wenig lösliche, in kleinen zu rundlichen Körnern gruppirten Nadeln krystallisirende, bei 61° schmelzende und bei 60° erstarrende, mit weiſser hellleuchtender Flamme brennende Substanz. — Bei 114stündigem Erhitzen gleicher Theile Stearinsäure und Glycerin auf 100° bildet sich *Distearin* $C_{78}H_{78}O_{12} = 2\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, das wie die vorhergehende Verbindung gereinigt wird und eine

weifse körnige, aus mikroscopischen schiefwinkeligen Blättchen bestehende, bei 58° schmelzende und bei 55° erstarrende Substanz ist; dasselbe bildet sich auch bei 7stündigem Erhitzen des Gemisches von Stearinsäure und Glycerin auf 275°, oder beim Erhitzen von 1 Theil Monostearin und 3 Theilen Stearinsäure auf 270°, oder bei 22stündigem Erhitzen von natürlichem Stearin mit überschüssigem Glycerin auf 200°. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Monostearin mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Stearinsäure auf 270° entsteht *Tetrastearin* $C_{150}H_{146}O_{16} = 4\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$, welches Berthelot als identisch mit dem natürlich vorkommenden Stearin betrachtet. Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

Margarinsäure gab mit Glycerin auf 200 oder 100° erhitzt *Monomargarin* $C_{40}H_{40}O_8 = C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, welches bei 56° schmilzt, bei 49° erstarrt. Es verhält sich im Allgemeinen wie die Stearinverbindungen, wird aber durch 106stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° theilweise unter Bildung von Margarinsäureäther zerlegt, was die letzteren Verbindungen nicht thun. — *Tetramargarin* scheint sich beim Erhitzen von Monomargarin mit überschüssiger Margarinsäure auf 270° zu bilden, wurde aber nicht rein erhalten.

Palmitinsäure gab in entsprechender Weise wie die Stearinsäure *Monopalmitin* $C_{38}H_{38}O_8 = C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, bei 58° schmelzend, bei 45° erstarrend; *Dipalmitin* $C_{70}H_{70}O_{12} = 2\ C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, bei 59° schmelzend, bei 51° erstarrend; *Tetrapalmitin* $C_{134}H_{130}O_{16} = 4\ C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$, bei 60° schmelzend, bei 46° erstarrend, welche letztere Verbindung Berthelot als mit dem natürlich vorkommenden Palmitin identisch betrachtet. Letzteres, wie auch das Monopalmitin, wird durch 102stündiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° unter Freiwerden von Glycerin zersetzt.

Oelsäure bildet mit Glycerin bei 200° *Monolein* $C_{42}H_{40}O_8 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine ölige, bei 15° er-

Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

starrende, durch Bleioxyd nur langsam und schwierig verseifbare, durch Alkohol und Essigsäure bei 100° (wie auch das natürliche Oleïn) nicht zersetzbare Flüssigkeit von 0,947 spec. Gew. Es bildet sich auch aus Oelsäureäther und Glycerin bei andauernder Erwärmung auf 100°, reichlicher bei gleichzeitiger Mitwirkung von Chlorwasserstoff. — Durch 22stündiges Erhitzen von natürlichem Oleïn mit Glycerin auf 200°, oder von Monoleïn mit Oelsäure, bildet sich *Dioleïn* $C_{78}H_{74}O_{12} = 2\ C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$; es hat das spec. Gew. 0,921 bei 21° und beginnt bei 15° zu krystallisiren.

Die, unter denselben Umständen wie die vorhergehenden Verbindungen sich bildenden, Verbindungen von Glycerin mit flüchtigen fetten Säuren sind flüssig, neutral, riechend, werden durch Alkalien, wässerige Salzsäure und sogar schon durch Essigsäure oder Wasser zersetzt, geben mit einer Mischung von Alkohol und Salzsäure (und selbst schon mit einer grofsen Menge Alkohol allein, doch unvollständig) Aetherarten und Glycerin. Zu ihrer Darstellung wird das Gemische von Säure und Glycerin erhitzt, nach dem Erkalten mit überschüssigem kohlens. Kali versetzt, mit Aether geschüttelt, und der Abdampfrückstand des ätherischen Auszugs im leeren Raum bei Anwendung erhöhter Temperatur getrocknet.

Valeriansäure gab mit Glycerin bei 200° *Monovalerin* $C_{16}H_{16}O_8 = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine ölartige, riechende Flüssigkeit von 1,100 spec. Gew. Wässerige Säure gab mit Glycerin bei 275° *Divalerin* $C_{26}H_{26}O_{12} = 2\ C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine ölartige, unangenehm riechende, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,059 spec. Gew.

Buttersäure gab mit überschüssigem Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur und bei 200° *Monobutyrin* $C_{14}H_{14}O_8 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine ölartige, riechende, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,088 spec. Gew. Wasserhaltige Buttersäure gab bei 275 und

bei 200° mit Glycerin *Dibutyrin* $C_{22}H_{22}O_{12} = 2\ C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine ölartige, ohne merkbare Zersetzung bei 300° sich verflüchtigende, mit Alkohol und Aether mischbare, in Wasser etwas weniges lösliche Flüssigkeit von 1,081 spec. Gew. Beim Erhitzen von 1 Th. Glycerin und 4 Th. Buttersäure auf 200° bildete sich *Butyridin* $C_{14}H_{13}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 3\ HO$, welches ölartig, dickflüssig, unangenehm riechend, in wässerigem kohlens. Natron erheblich löslich ist und 1,084 spec. Gew. hat. Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

Essigsäure gab mit Glycerin bei 100° *Acetin* $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, eine schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew. Bei 275 und bei 200° bildete sich — bei Anwendung von überschüssigem Glycerin oder überschüssiger Säure, wasserfreier oder wasserhaltiger Säure — *Acetidin* $C_{10}H_9O_7 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 3\ HO$, eine riechende, stechend schmeckende, mit Wasser mischbare, bei 280° sich verflüchtigende Flüssigkeit von 1,184 spec. Gew.

Berthelot erhielt ferner Verbindungen des Glycerins mit Benzoësäure, Fettsäure und Camphersäure. — Das *Benzoycin* $C_{20}H_{12}O_8 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 2\ HO$ bildet sich bei 200 und bei 275°, auch schon bei niedrigerer Temperatur beginnt seine Bildung; es entsteht auch bei Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Glycerin und Benzoësäureäther, oder bei Einwirkung von stark überschüssigem Glycerin allein auf Benzoësäureäther bei 100°. Es ist ein blondes dickflüssiges Oel von 1,228 spec. Gew. — Das *Sebin* $C_{32}H_{30}O_{16} = C_{20}H_{18}O_8 + 2\ C_6H_8O_6 - 4\ HO$ bildet sich bei 200° und ist krystallisirbar. — Das *Camphorin* ist zähflüssig und löslich in Aether.

Eine Verbindung aus Glycerin und Chlorwasserstoff, *Chlorhydrin* $C_6H_7ClO_4 = ClH + C_6H_8O_6 - 2\ HO$, erhielt Berthelot durch Sättigen von schwach erwärmtem Glycerin mit salzs. Gas, 36stündiges Erwärmen der Flüssigkeit auf 100°, Sättigen derselben mit kohlens. Natron, Schütteln

Künstliche Fette; Verbindungen von Glycerin mit Säuren.

mit Aether, Abdampfen der ätherischen Lösung, Destilliren des Abdampfrückstands. Bei 227° geht das Chlorhydrin über, welches noch einmal mit Kalk und Aether behandelt wird. Es ist ein erfrischend und äthartierg riechendes, zuckerartig und dann stechend schmeckendes, mit Wasser und mit Aether mischbares Oel von 1,31 spec. Gew., welches salpeters. Silberoxyd mindestens nicht sogleich fällt, mit weifser, grüngesäumter Flamme brennt und durch Bleioxyd nur schwierig zerlegt wird. Spuren davon bilden sich auch bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf neutrale Fette; über seine Bildung vgl. ferner S. 452.

Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure.

Gerland (1) untersuchte die drei in neuerer Zeit unter den Namen Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure bekannt gewordenen Säuren, welchen die gemeinsame Zusammensetzung HO, $C_{14}H_6NO_3$ zukommt. Er bespricht, in welcher Weise unter diesen Säuren isomere sein mögen, dafs nämlich eine wirklich der Carbamidsäure entsprechende Carbanilsäure existire, welche Anilid an der Stelle von Amid in der Carbamidsäure enthalte, während die Benzaminsäure (wie Kolbe schon früher vermuthtete) Benzoësäure sein könne, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Amid ersetzt wäre. Zur Entscheidung, welche der genannten Säuren verschiedene Constitution haben, untersuchte er zunächst die Anthranilsäure und die Benzaminsäure genauer. Die Anthranilsäure wurde nach dem von Liebig (2) angegebenen Verfahren in langen farblosen glänzenden Krystallen erhalten, für welche sich (nach dem Trocknen bei 100°) die Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_4$ bestätigt fand. Bei der Darstellung der Benzaminsäure nach der von Zinin (3) angegebenen Methode liefs sich dieselbe nie in eben so deutlichen Krystallen erhalten, sondern die aus dem benz-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 143; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 801; J. pr. Chem. LX, 110; Chem. Gaz. 1854, 61; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 110. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 91; Berzelius' Jahresber. XXII, 398. — (3) J. pr. Chem. XXXVI, 93; Berzelius' Jahresber. XXVI, 450.

amins. Ammoniak durch Essigsäure abgeschiedene Säure bildete nach wiederholtem Lösen in heifsem Wasser und Behandeln mit Thierkohle immer nur kleine Warzen von undeutlich krystallinischer Structur (vgl. S. 459), nach dem Trocknen gleichfalls $C_{14}H_7NO_4$. — Die Salze der beiden Säuren zeigen keine auffallende Verschiedenheit. Doch zerfällt bei Einwirkung von überschüssigem Kalihydrat die Anthranilsäure schon bei gelindem Erhitzen zu Kohlensäure und Anilin, während die Benzaminsäure bei derselben Temperatur noch unverändert bleibt, bei stärkerem Erhitzen ammoniakalische, brenzlich riechende Dämpfe entwickelt, und erst in der Nähe der Glühhitze Destillationsproducte giebt, in welchen sich kleine Mengen Anilin nachweisen lassen. — Die Anthranilsäure wird (wie schon im vorigen Jahresberichte, S. 493 mitgetheilt wurde) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung unter Entwickelung von reinem Stickgas und Klarbleiben der Flüssigkeit zu Salicylsäure, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässerige Lösung von Benzaminsäure sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von kohlensäurefreiem Stickgas röthet und ein rother amorpher Niederschlag (1) sich ausscheidet, Bildung von Salicylsäure hierbei aber in keiner Weise sich erkennen liefs. — Die Anthranil-

Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure.

(1) Dieser rothe Niederschlag ist getrocknet ein amorphes scharlachrothes Pulver, unlöslich in Wasser und in Weingeist, leicht löslich in fixen und in kohlens. Alkalien zu rother Flüssigkeit, aus welcher er durch Säuren unverändert gefällt wird; beim Kochen mit Wasser backt er zu einer harzartigen Masse zusammen. Er liefs sich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten; er ergab 58,0 bis 59,8 pC. Kohlenstoff, 3,9 bis 3,4 pC. Wasserstoff, das aus der neutralen Ammoniakverbindung durch salpeters. Silberoxyd gefällte Silbersalz 42,9 bis 51,5 pC. Silberoxyd, das daraus durch essigs. Bleioxyd gefällte Bleisalz (gleichfalls ein brauner Niederschlag) 38 bis 49 pC. Bleioxyd. Concentrirte Säuren lösen den rothen Körper, welcher auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden wird. Bei längerer Einwirkung von salpetriger Säure auf den in Wasser vertheilten rothen Körper löst derselbe sich vollständig zu rothbrauner bitterer Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen schöne gelbe Krystalle einer neuen Säure (Dinitrophenylsäure?) giebt.

Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure.

säure und die Benzaminsäure vereinigen sich mit Schwefelsäure und Salpetersäure leicht zu eigenthümlichen krystallisirbaren Doppelsäuren. Beim Uebergiefsen trockner Benzaminsäure mit englischer Schwefelsäure bildet sich unter Wärmeentwickelung eine klare Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann (doch sich nach längerem Kochen allmälig unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt) und beim Erkalten zu einem Netzwerk diamantglänzender, wenig gefärbter Nadeln erstarrt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Weingeist farblos sind, sich an der Luft nicht verändern und nahezu die Zusammensetzung $2\,HO \left\{\begin{matrix} C_{14}H_6NO_3 \\ SO_3 \end{matrix}\right\} + 2\,HO$ ergaben; beim Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Kali oder beim Kochen derselben mit kohlens. Baryt, kohlens. Bleioxyd oder Chlorbaryum tritt Zersetzung zu Benzaminsäure und Schwefelsäure ein. Auch in Salpetersäure, die von salpetriger Säure frei sein mufs (1), löst sich die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwickelung, und beim Erkalten scheidet sich eine ähnliche, an der Luft sich nicht verändernde, in heifsem Wasser und Weingeist leicht lösliche, gegen Basen sich wie die vorhergehende verhaltende Doppelsäure in kleinen Blättchen aus. Die aus Anthranilsäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure entstehenden Doppelsäuren sind den von der Benzaminsäure gebildeten sehr ähnlich; doch zersetzt sich die Anthranilsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure.

Die Anthranilsäure ist nach diesen Untersuchungen die wahre, der Carbaminsäure entsprechende Carbanilsäure, und bestimmt verschieden von der Benzaminsäure; mit der letztern fand jedoch Gerland die von Chancel als Carbanilsäure (2) bezeichnete Säure identisch. Die letztere ver-

(1) Durch rauchende Salpetersäure wird die Benzaminsäure beim Kochen zu Pikrinsäure. — (2) Jahresber. f. 1849, 359.

hält sich beim Erhitzen mit Kalihydrat gerade so, wie die Benzaminsäure (was mit Chancel's Angaben nicht ganz übereinstimmt), entwickelt nämlich anfangs viel Ammoniak und liefert erst bei sehr starkem Erhitzen der Masse eine kleine Menge Anilin; auch gegen salpetrige Säure und Schwefelsäure verhält sie sich wie die Benzaminsäure. Nur der Unterschied zeigte sich, dafs die nach Chancel's Methode dargestellte Carbanilsäure in grofsen Krystallen anschofs, die unter der Mutterlauge klar und durchsichtig blieben und beim Trocknen zwischen Fliefspapier undurchsichtig wurden. Aber die Benzaminsäure liefs sich dadurch in eben solchen Krystallen erhalten, dafs sie mit Kali zur Trockne eingedampft und aus dem wieder gelösten Salze mit Essigsäure gefällt wurde; und Chancel's Carbanilsäure krystallisirte nach Zusatz von Essigsäure zu der ammoniakalischen Lösung warzenförmig, wie die Benzaminsäure (S. 457). Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilsäure.

A. Girard (1) hat die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Pikrinsäure untersucht. Eine kalt gesättigte, dann mit Ammoniak neutralisirte alkoholische Lösung von Pikrinsäure wird beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff intensiv roth und es bilden sich kleine dunkelrothe Krystalle; beim Abdestilliren des Alkohols aus der Flüssigkeit setzt sich Schwefel ab, und man erhält noch mehr von den rothen Krystallen, die das Ammoniaksalz einer Säure, der *Pikraminsäure* $C_{12}H_5N_3O_{10} = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$, sind; die Bildung dieser Säure geschieht nach dem Schema $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 6\ SH = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 4\ HO + 6\ S$. — Die Pikraminsäure scheidet sich aus der heifs mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes nach einiger Zeit in rothen Nadeln (rhombischen, an den Enden zugeschärften Prismen) ab, die manchmal zu Tafeln zusammen- Pikrinsäure.

(1) Compt. rend. XXXVI, 421; Instit. 1853, 83; J. pr. Chem. LIX, 142; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 281; Pharm. Centr. 1853, 556; Chem. Gaz. 1853, 190.

Pikrinsäure. gewachsen sind. Sie ist löslich in Alkohol mit rother Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak noch intensiver wird, sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser, löslich in Aether; sie schmeckt nur schwach bitter. Bei 100° verändert sie sich nicht, bei 165° schmilzt sie und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt entwickelt sie theerartige Dämpfe, worin sich Cyanwasserstoff und Ammoniak nachweisen lassen, und hinterläfst sie Kohle; auf glühenden Kohlen zeigt sie lebhaftes Verbrennen. In Salzsäure und in kalter Schwefelsäure löst sie sich unter rother Färbung ohne Zersetzung, und wird aus den verdünnten Lösungen durch Ammoniak wieder ausgeschieden; durch heifse concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Verkohlung zersetzt, durch concentrirte Salpetersäure unter Entwickelung salpetriger Dämpfe wieder zu Pikrinsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von pikramins. Ammoniak fällt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver nieder. — Die Salze der Pikraminsäure sind im Allgemeinen krystallisirbar; die untersuchten waren wasserfrei, der Formel RO, $C_{12}H_4(NO_4)_2NO$ entsprechend zusammengesetzt. Das Kalisalz scheidet sich beim Erkalten einer heifs mit Kali versetzten Lösung des Ammoniaksalzes in rothen durchsichtigen rhombischen Tafeln aus, die in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich sind, und erst bei ziemlich hoher Temperatur schwach verpuffen und einen kohligen Rückstand hinterlassen. Das Ammoniaksalz, dessen Bildung oben angegeben wurde, krystallisirt aus der freiwillig verdunstenden alkoholischen Lösung in dunkel-orangerothen rhomboëdrischen Tafeln, ist auch in Wasser löslich (bei längerem Kochen der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung eines braunen Pulvers ein), in Aether unlöslich; es verändert sich nicht bei 100°, verliert bei 135° Ammoniak, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Auf Zusatz von salpeters. Baryt zu einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich das Barytsalz in kleinen seideartigen, aus rothen

und goldglänzenden Nadeln bestehenden Büscheln aus; es ist in Wasser und in Alkohol wenig löslich, zersetzt sich bei 200° noch nicht, detonirt bei höherer Temperatur und hinterläfst einen kohligen Rückstand. Das Kupfersalz ist ein gelblich-grüner amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Säuren und in Ammoniak; es detonirt schwach. Das Bleisalz scheidet sich als orangefarbenes Pulver aus, welches in Alkohol unlöslich, in Wasser, Ammoniak und Säuren löslich ist, beim Erhitzen explodirt und auch durch einen starken Stofs, doch ohne erheblichen Knall, zersetzt wird. Das Silbersalz scheidet sich bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zum Ammoniaksalz als ziegelrother amorpher Niederschlag ab, schwärzt sich nicht am Licht, ist unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes zersetzt, zersetzt sich bei etwa 140° unter Schwärzung und Hinterlassung eines bei 165° schmelzenden Rückstands, verbrennt auf glühenden Kohlen ohne zu detoniren. Mit Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen geben die löslichen pikramins. Salze keine Fällung, mit Quecksilbersalzen einen rothen, in Säuren löslichen Niederschlag. Pikrinsäure.

Arppe (1) empfiehlt zum Zweck der Darstellung von Harnsäure, in einem geräumigen kupfernen Kessel 20 Loth Borax in 70 Pfund Wasser zu lösen, in die Lösung 2 leinene Beutel, deren jeder 3½ Pfund trockene Taubenexcremente enthält, zu bringen, und 1 Stunde lang unter Umrühren zu kochen; nach Entfernung der Beutel ½ Pfund Salmiak in der kochenden Flüssigkeit zu lösen, den Kessel dann erkalten zu lassen, das nach 12 Stunden ausgeschiedene harns. Ammoniak wiederholt durch Anrühren mit Wasser und Decantiren desselben auszuwaschen und wieder mit verdünnter Boraxlösung zu kochen, die von ungelöster schleimiger Masse abfiltrirte Flüssigkeit warm in eine warme Harnsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 237; vgl. Jahresber. f. 1851, 451.

Harnsäure. Mischung von 1 Loth Schwefelsäure auf 2 Loth Wasser zu giefsen, und die nach dem Erkalten abgeschiedene Harnsäure durch wiederholtes Lösen in Kali und Eintrocknen der Lösung, und Zersetzen mittelst Schwefelsäure zu reinigen. So erhielt er aus Taubenexcrementen $^1/_3$ pC. rein weifse Harnsäure.

Zum Zweck der Umwandlung der Harnsäure in *Alloxan* behandelt Delffs (1) die erstere mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.; um Erhitzung möglichst zu vermeiden, bringt er die Salpetersäure in einen in kaltem Wasser stehenden geräumigen Platintiegel, und setzt die Harnsäure allmälig in kleinen Portionen zur Salpetersäure. So erhielt er 83 bis 85 pC. vom Gewicht der angewendeten Harnsäure an wasserfreiem Alloxan. — Gregory (2) beobachtete, dafs Alloxan von besonderer Krystallform (3), rhomboëdrische Massen mit treppenartig ausgebildeten Seiten, nach 2- bis 3jährigem Aufbewahren in einer Flasche sich zersetzt hatte, unter Bildung einer Flüssigkeit und von Krystallen. Die Zersetzungsproducte waren Alloxantin; ferner ein schön und leicht krystallisirender, von Alloxan und Alloxantin verschiedener Körper, der mit Barytwasser keine Färbung gab; endlich eine grofse Menge eines dritten noch löslicheren, stark sauer reagirenden Körpers.

Hippursäure. Dessaignes (4) fand, dafs bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die Verbindung aus Glycocoll und Zinkoxyd $C_4H_5NO_4$, ZnO (5) — durch Erhitzen der Mischung in einer verschlossenen Röhre auf 120° oder bei langsamer Einwirkung in einem zugestöpselten Glas — sich Hippursäure bildet ($C_4H_5NO_4$, ZnO + $C_{14}H_5O_2Cl = C_{18}H_9NO_6$ + ZnCl + HO). Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf freies

(1) J. pr. Chem. LVIII, 438. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 126. — (3) Dieses Alloxan schien nach einer Analyse Gregory's $C_8N_2H_4O_{10}$ + 7 HO, nicht $C_8N_2H_4O_{10}$ + 6 HO zu sein. — (4) Compt. rend. XXXVII, 251; Instit. 1853, 280; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 325; J. pr. Chem. LX, 148. — (5) Jahresber. f. 1852, 528.

Glycocoll, wo die Einwirkung weniger zu reguliren ist, liefs sich keine Hippursäure erhalten. Hippursäure.

Nach Limpricht und Uslar (1) kommt die Hippursäure bei der Destillation bei etwa 130° ins Schmelzen, bei 210° sublimirt etwas Benzoësäure und bei 240° tritt Sieden ein, wo nur Benzoësäure (durch einen fremden Körper schwach roth gefärbt) und eine Flüssigkeit, nebst Spuren von Blausäure, sich verflüchtigen. Die Flüssigkeit ist das von Fehling (2) entdeckte *Benzonitryl* (Stickstoffbenzoyl) $C_{14}H_5N$, für welches die Zusammensetzung bestätigt und der Siedepunkt 192° gefunden wurde. Wurde die Temperatur nicht über 250° gesteigert, so bleibt in der Retorte ein schwarzer harzartiger Rückstand, aus welchem aufser Benzoësäure keine bestimmt characterisirten Körper abzuscheiden waren.

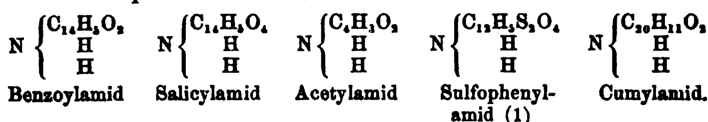
Amide. Ueber die Constitution derselben.

Gerhardt und Chiozza (3) haben Untersuchungen über die Amide angestellt. — Von der schon im Jahresbericht für 1852, S. 432 mitgetheilten Ansicht ausgehend, dafs die gewöhnlichen Amide sich von dem Typus Ammoniak, durch Substitution eines negativen Radicals an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, ableiten, versuchten sie, auch das zweite und das dritte Aeq. Wasserstoff im Ammoniak durch solche Radicale zu ersetzen. Sie fanden zunächst, dafs die Darstellung der gewöhnlichen Amide in der Art rasch und einfach bewirkt werden kann, dafs man käufliches festes kohlens. Ammoniak direct mit den Chlorverbindungen (4) behandelt, welche den Säuren entsprechen,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 133. Auch Ramdohr (Zeitschr. Pharm. 1854, 33) fand das Benzonitryl unter den Destillationsproducten der Hippursäure. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 91; Berzelius' Jahresber. XXV, 481. — (3) Compt. rend. XXXVII, 86; Arch. ph. nat XXIII, 387; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 290; J. pr. Chem. LX, 144; Pharm. Centr. 1853, 673; Chem. Soc. Qu. J. VI, 193. — (4) Ueber die Darstellung solcher Chlorverbindungen vgl. Jahresber. f. 1852, 442 ff.

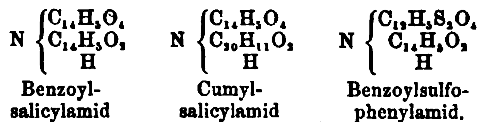
Ueber die Constitution der Amide.

deren Amide darzustellen sind (oder auch mit den entsprechenden wasserfreien Säuren); es findet sogleich Einwirkung statt, Kohlensäure entwickelt sich und das Amid läfst sich durch Waschen mit kaltem Wasser von dem zugleich entstandenen Chlorammonium befreien. Die Amide, welche sich als Ammoniak, worin 1 H durch ein negatives Radical vertreten ist, betrachten lassen, nennen Gerhardt und Chiozza *primäre Amide*; solche wären z. B.



Zur Darstellung der *secundären Amide* — Ammoniak, worin 2 H durch negative Radicale vertreten sind — erhitzen Gerhardt und Chiozza die primären Radicale mit einer äquivalenten Menge der einer organischen Säure entsprechenden Chlorverbindung, Chlorbenzoyl, Chlorsulfophenyl (2) u. a., wo sich Chlorwasserstoff entwickelt und das secundäre Amid als Rückstand bleibt; die Erhitzung mufs vorsichtig geschehen, weil bei allzu hoher Temperatur leicht eine secundäre Reaction unter Bildung von Nitrylen eintreten kann. — Die Darstellung der *tertiären Amide* — Ammoniak, in welchem 3 H durch negative Atomgruppen vertreten sind — geschieht in ähnlicher Weise und ist leichter als die der secundären, weil letztere leichter, als die primären Amide, Metallsalze bilden, auf welche die Chlorverbindungen schon in der Kälte einwirken.

Von secundären Amiden machen Gerhardt und Chiozza namhaft:

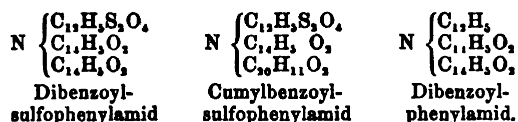


(1) Dieses ist die früher (Jahresber. f. 1852, 484) als *Phenylsulfimid* bezeichnete Verbindung. — (2) Dieses ist die früher (Jahresber. f. 1852, 433) als *chlorure phenylsulfureux* bezeichnete Verbindung.

Das *Benzoylsalicylamid* krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Alkalien leicht löslich, röthet in alkoholischer Lösung Lackmus, bildet leicht Metallsalze. Das *Cumylsalicylamid* ist dem vorhergehenden ähnlich. Das *Benzoylsulfophenylamid* krystallisirt in stark sauer reagirenden abgeplatteten Nadeln, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkalien lösen; es bildet leicht Salze, das Silbersalz (welches 1 Ag an der Stelle von 1 H enthält) erhält man in farblosen, in heifsem Wasser löslichen Nadeln.

Ueber die Constitution der Amide.

Von tertiären Amiden heben Gerhardt und Chiozza hervor :



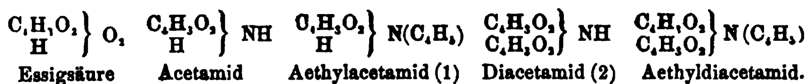
$$N \begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{cases} \qquad N \begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5\ O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{cases} \qquad N \begin{cases} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{cases}$$

Dibenzoylsulfophenylamid — Cumylbenzoylsulfophenylamid — Dibenzoylphenylamid.

Das *Dibenzoylsulfophenylamid* krystallisirt aus der ätherischen Lösung in diamantglänzenden Prismen mit Pyramidenflächen. Das *Cumylbenzoylsulfophenylamid* bildet verfilzte Prismen, das *Dibenzoylphenylamid* (Dibenzanilid) glänzende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln.

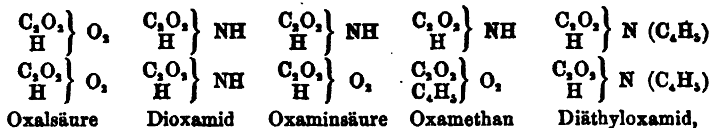
A. Wurtz (1) hat hingegen die Ansicht vertheidigt, dafs die Amide wie die Säuren auf Wasser H_2O_2 als Typus zu beziehen seien; bei den gewöhnlichen Amiden sei 1 H des Wassers durch ein electronegatives Radical ersetzt, O_2 hingegen durch NH, während die zwei andern Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks bei der Bildung der Amide mit O_2 zu Wasser vereinigt eliminirt werden. Andere amidartige Verbindungen entstehen, indem noch das zweite Aeq. Wasserstoff des Typus Wassers, oder der Wasserstoff in der Atomengruppe NH, durch ein zusammengesetztes Radical ersetzt wird. Nach seiner Anschauungsweise wäre die Vergleichung in folgender Form richtig :

(1) Compt. rend. XXXVII, 246; Instit. 1853, 269; J. pr. Chem. LX, 149; Pharm. Centr. 1853, 677.



Ueber die Constitution der Amide.

In ähnlicher Weise denkt sich Wurtz die aus mehrbasischen Säuren sich ableitenden amidartigen Verbindungen; z. B.



und noch für mehrere andere mehrbasische Säuren erörtert er die in dieser Weise von ihnen sich ableitenden Verbindungen ausführlich.

Gerhardt (3) wendet dagegen ein, dafs die Beziehung der Amide auf Ammoniak als Typus mehr der Natur entspreche — sofern die Ersetzung von 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff im Ammoniak durch sauerstoffhaltige Atomengruppen wirklich gelinge —, als die von Wurtz vertheidigte, von Gerhardt in ähnlicher Weise schon früher hervorgehobene Anschauungsweise. Wurtz hingegen (4) beharrt dabei, seine Ansicht naturgemäfser zu finden, weil nach ihr die auf Einen Typus bezogenen Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten mehr übereinstimmen, während nach Gerhardt's Auffassung die von demselben Typus sich ableitenden Substanzen grofse Verschiedenheiten in ihrem chemischen Character zeigen können (5). — Uebrigens stimmen Gerhardt und Wurtz darin überein, die Aminsäuren auf Wasser als Typus zu beziehen.

Ueber eine neue Bildungsweise von Amiden vgl. auch bei cyans. Aethyloxyd.

---

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 451. — (2) Wurtz glaubt, dafs sich diese Verbindung durch Einleiten der Dämpfe von Cyansäurehydrat in wasserfreie Essigsäure darstellen lassen werde. — (3) Compt. rend. XXXVII, 281; Instit. 1853, 277. — (4) Compt. rend. XXXVII, 357; Instit. 1853, 303; J. pr. Chem LX, 230. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 431.

C. G. Williams (1) hat die Gegenwart einer geringen Menge von Methylamin in den Destillationsproducten von rohem essigs. Kalk nachgewiesen. Organische Basen. Methylamin.

Das Aethylamin erhält man, nach Wöhler (2), leichter, wenn man in ein bis zum gelinden Sieden erhitztes Gemisch von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Jodäthyl längere Zeit trockenes Ammoniakgas leitet, in der Art, dafs die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder zurückfliefst. Nach dem Erkalten und fernerem Sättigen mit Ammoniak läfst man die Flüssigkeit einige Tage stehen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt, verdampft sodann im Wasserbade zur Trockene, und leitet das durch vorsichtiges Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entwickelte Aethylamingas in Wasser oder, wenn man es liquid haben will, nach dem Trocknen durch Kalihydrat in ein unter 0° abgekühltes Rohr, welches nachher zugeschmolzen wird. Aethylamin.

Berthelot (3) erhielt durch 2stündiges Erhitzen von amylätherschwefels. Kalk mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 250° eine Masse, die beim Destilliren mit Kali Amylamin gab; die Bildung von schwefels. Amylamin unter jenen Umständen erklärt sich aus der Gleichung $C_{10}H_{11}O, CaO, 2\ SO_3 + NH_3 = C_{10}H_{13}N, HO, SO_3 + CaO, SO_3$. Beim Erhitzen von ätherschwefels. Baryt mit Ammoniak in derselben Weise schien sich Aethylamin zu bilden. Amylamin.

Weltzien (4) beobachtete als Product der Einwirkung von Luft auf Jodteträthylammonium die nämlichen schwarzrothen, dem übermangans. Kali ähnlichen Krystalle, deren schon Hofmann erwähnt. Weltzien fand, dafs sie 17,7 bis 18,3 pC. Kohlenstoff, 4,5 bis 4,6 pC. Wasserstoff und 73,08 bis 73,4 pC. Jod enthalten; ob der 1,2 bis 1,6 pC. be- Teträthylammonium.

(1) Chem. Gaz. 1853, 409; J. pr. Chem. LXI, 80. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 374; Pharm. Centr. 1853, 944. — (3) Compt. rend. XXXVI, 1098; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 403; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 372; J. pr. Chem. LIX, 508; Pharm. Centr. 1853, 491. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 292.

tragende Stickstoffgehalt wesentlich ist, bleibt unentschieden. Die Verbindung läfst sich nicht aus Alkohol, worin sie jedoch löslich ist, umkrystallisiren, wohl aber aus Jodammonium oder aus einer alkoholischen Lösung von Jodkalium. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, entsteht neben Jodkalium und jods. Kali eine neue jodhaltige, durch Salpetersäure ausfällbare krystallinische Substanz, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Organische Basen aus dem Chlorelayl.

Cloëz (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung die Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor- und Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen, die nach den allgemeinen Formeln $C_{2n}H_{2n}Cl_2$ oder $C_{2n}H_{2n}Br_2$ zusammengesetzt sind, untersucht. Er fand, dafs eine alkoholische Ammoniaklösung in der Kälte nicht auf den Bromkohlenwasserstoff $C_4H_4Br_2$ einwirkt; wenn man aber das Gemenge beider in zugeschmolzenen Röhren 2 bis 3 Stunden lang in siedendem Wasser erhitzt, so bildet sich ein reichlicher Absatz von bromwasserstoffs. Ammoniak, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Filtrirt man, nach 12 stündigem Erhitzen, wo die Einwirkung vollendet ist, die ammoniakalische Flüssigkeit von dem Salz ab und verdampft, so bleibt ein fester zerfliefslicher Rückstand, der mit einem Gemenge von Kali und Kalk erhitzt zuerst eine sehr ätzende, klare Flüssigkeit von entschiedenem Ammoniakgeruch liefert; bei weiterer Destillation geht eine dickflüssige, zuletzt klebrige Flüssigkeit über. Von dem mit geschmolzenem Aetzkali 24 Stunden in Berührung gewesenen Destillat geht bei der Rectification etwa $\frac{1}{3}$ bei 140 bis 145°, der Rest bei einer bis auf 350° steigenden Temperatur über. Der flüchtigere Theil ist, ähnlich dem Piperidin von Cahours, ein farbloses, klares Liquidum von schwach ammoniakalischem Geruch und sehr ätzendem Geschmack; es reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren und bildet damit meist sehr leicht krystallisirbare Salze. Nach den von Cloëz angestellten,

(1) Instit. 1853, 213.

in Betreff der Einzelheiten jedoch nicht mitgetheilten Analysen hat diese Base die Formel C_2H_3N; er nennt sie *Formyliak* (wohl besser *Formylamin*), da sie als Ammoniak betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Formyl, C_2H, vertreten ist. Das Formylamin wirkt schon in der Kälte auf Brommethyl, Bromäthyl und Bromamyl ein, damit neue liquide Basen von leicht vorauszusehender Constitution bildend. — Das rohe Product, von welchem das Formylamin abdestillirt ist, liefert eine zweite Base, die bei 200° siedet, und die Cloëz für *Acetyliak* (*Acetylamin*) C_4H_5N hält, obwohl die damit angestellten Analysen noch nicht bestimmt dafür sprechen. Organische Basen aus dem Chlorelayl.

Vermischt man, nach der Beobachtung von F. Beifsenhirtz (1), Anilin oder ein Anilinsalz, selbst in sehr kleiner Menge, auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von chroms. Kali, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten eine rein blaue Farbe an, die vergänglich und weit verschieden von der ist, welche mit Strychnin unter denselben Umständen auftritt. Anilin.

J. Chautard (2) hat die Entstehung von *Toluidin* bei Behandlung des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl oder Colophonium sich bildenden Harzes mit Kalilauge wahrscheinlich gemacht. Erwärmt man dieses Harz in einem Destillirapparat mit nach und nach zuzusetzender Kalilauge, so geht ein stark ammoniakalisch und gleichzeitig nach Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit über, welche mit Salzsäure gesättigt und eingedampft einen Rückstand läfst, der ein Gemisch von Salmiak und salzs. Toluidin ist. Bei Behandlung mit starkem Alkohol löst sich letzteres auf; nach dem Verdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in wenig Wasser erzeugt Goldchlorid einen krystallinischen, in Wasser von 50 bis 60° schmelzenden Toluidin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 376. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 166; J. pr. Chem. LX, 240; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 340.

Niederschlag, der aus heifsem Wasser in prachtvollen gelben Nadeln krystallisirt. Die von Chautard ausgeführte Analyse dieser Verbindung führte zur Formel $C_{14}H_{9}N$, HCl, $AuCl_3$, wonach die Base also Toluidin wäre.

Nicotin. Aethyl-Nicotin. Planta und Kekulé (1) haben die Angabe von Hofmann (2), dafs das Nicotin mit Jodäthyl zu einer krystallinischen Verbindung sich umsetze, weiter verfolgt und die Existenz eines Aethylnicotins festgestellt. — Erwärmt man Nicotin mit überschüssigem Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre (da in einem offenen Gefäfs die Masse herausgeschleudert würde) eine Stunde lang in siedendem Wasser, so erstarrt das Ganze zu einer gelben Krystallmasse, die nur dann alkalisch reagirt, wenn, was zu vermeiden ist, überschüssiges Nicotin angewendet wurde. Nach dem Auflösen in Wasser, Abfiltriren eines jodhaltigen harzartigen Zersetzungsproducts und Verdampfen erhält man eine strahlige Krystallmasse von jodwasserstoffs. Aethylnicotin, dessen Analyse die Formel $C_{14}H_{12}NJ = C_{10}{}^{H_6}_{C_4H_5}N, HJ$ ergab. Die Krystalle sind an feuchter Luft zerfliefslich, äufserst leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in schönen, zu Warzen gruppirten, farblosen Säulen ab; ebenso bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von Nicotin. Bromäthyl erzeugt, unter eben so starker Einwirkung, Krystalle von bromwasserstoffs. Aethylnicotin. Bei der Destillation des jodwasserstoffs. Aethylnicotins für sich zerfällt es in Nicotin und in Jodäthyl, die sich im Retortenhals zum Theil wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigen. — Aus der Lösung des Salzes läfst sich die Base durch Kali nicht abscheiden; mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt liefert das reine jodwasserstoffs. Salz eine farblose Lösung von Aethylnicotin,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 1; J. pr. Chem. LX, 237; Pharm. Centr. 1853, 890; Ann. ch. phys. [3] XL, 230. — (2) Jahresber. f. 1851, 495.

welche stark alkalisch reagirt, ohne Geruch und von sehr bitterem Geschmack ist und im concentrirten Zustand auf die Epidermis wie Kalilauge wirkt. Gegen Salzlösungen verhält sie sich wie fixe Alkalien. An der Luft, so wie beim Verdampfen, wird die Lösung rothbraun, unter Ausscheidung zäher Tropfen, die sich in Wasser nur wenig lösen und nach faulen Fischen riechen. — Die Salze des Aethylnicotins sind leicht löslich in Wasser. Gerbsäure erzeugt damit keine Fällung, Pikrinsäure giebt dagegen einen gelben flockigen Niederschlag. Das salzs. Salz krystallisirt ähnlich dem jodwasserstoffsauren; die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nur schwierig krystallisirbar; die freie Base zieht aus der Luft Kohlensäure an. Das Platindoppelsalz, $C_{10}{}^{H_6}_{C_4H_5}N$, HCl, $PtCl_2$, ist in orangerothen, rhombischen, meist zugespitzten Säulen krystallisirbar und schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Golddoppelsalz, $C_{10}{}^{H_6}_{C_4H_5}N$, HCl, $AuCl_3$, krystallisirt in goldgelben Nadeln; das Quecksilberdoppelsalz hat die Formel $C_{10}{}^{H_6}_{C_4H_5}N$, HCl, 3 HgCl. — Bei nochmaliger Behandlung des Aethylnicotins mit Jodäthyl wird kein weiteres Aethyläquivalent aufgenommen, wefshalb Planta und Kekulé annehmen, dafs das Nicotin eine Nitrilbase sei, worin die 3 Wasserstoffäquivalente durch die Atomgruppe $C_{10}H_7$ repräsentirt werden.

Aethyl-Nicotin.

C. Bertagnini (1) hat eine von ihm schon früher (2) gemachte Beobachtung, wonach sich Trinitro-Hydrobenzamid lediglich durch Einwirkung von Wärme in Trinitroamarin umwandeln läfst, auch auf andere Hydramide ausgedehnt, um diese in isomere Basen zu metamorphosiren. Reines Hydrobenzamid liefert bei 3- bis 4stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° eine glasartige Masse von Amarin, aus dessen Auflösung in heifsem Alkohol durch Salzsäure

Amarin; Furfurin; Anisin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 127. — (2) Jahresber. f. 1851, 522.

Amarin; Furfurin; Anisin. das salzs. Salz gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren zeigte es die Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl. — Furfuramid geht schon bei halbstündigem Erhitzen auf 110 bis 120° in Furfurin über; die Auflösung der so entstehenden Masse in Alkohol läſst auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure das saure oxals. Salz fallen, aus dem sich die Base leicht rein erhalten läſst. Leitet man durch auf 110 bis 120° erhitztes Furfurol trockenes Ammoniak, so hat man nach $1/2$ bis 1 Stunde Furfurin. — Anishydramid schmilzt, auf 120° erhitzt, zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich nach 2stündigem Erhitzen auf 165 bis 170° ohne Aenderung ihrer äuſseren Beschaffenheit in eine mit dem Anishydramid isomere Base verwandelt, welche Bertagnini *Anisin* nennt. Um sie rein zu erhalten, versetzt man ihre Auflösung in heiſsem Alkohol mit Salzsäure, und zerlegt die nach dem Erkalten abgeschiedenen und von der Mutterlauge befreiten Krystalle mit Kali oder Ammoniak. Die Base ist kaum löslich in heiſsem Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol mit alkalischer Reaction; sie krystallisirt in durchsichtigen Prismen, schmeckt bitter und hat die Formel $C_{48}H_{24}N_2O_6$. Das salzs. Salz krystallisirt in weiſsen, stark glänzenden Nadeln, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; lufttrocken enthält es $2 1/2$ At. Wasser, bei 100° getrocknet ist es $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl. Das in blaſs orangefarbenen glänzenden Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz ist $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$.

China-Basen. Chinidin und Cinchonidin. Pasteur (1) erklärt die Widersprüche, denen man in den Angaben der Chemiker in Betreff der Eigenschaften des Chinidins begegnet, durch die von ihm gemachte (indessen auch schon von Leers (2) angedeutete) Entdeckung, daſs das käufliche Chinidin ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen ist, von zwei organischen Basen, verschieden in ihrer Krystallform, ihrer Löslichkeit und ihrer Wirkung

(1) Compt. rend. XXXVI, 26; J. pharm. [3] XXIII, 123; J. pr. Chem. LVIII, 376; Pharm. Centr. 1853, 95. — (2) Jahresber. f. 1852, 533.

auf das polarisirte Licht; die eine Base sei wasserfrei, die andere ein Hydrat. Leers habe wahrscheinlich ein reines, van Heijningen ein gemengtes Product untersucht. Chinidin und Cinchonidin.

In einer späteren Mittheilung (1) bezeichnet Pasteur diese beiden Basen als *Chinidin* und *Cinchonidin*; die erstere sei wasserhaltig, efflorescirend, mit dem Chinin isomer, lenke die Schwingungsebene nach rechts ab und färbe sich mit Ammoniak und Chlorwasser grün. Das Cinchonidin dagegen (und diefs mufs die von Leers untersuchte Base sein) sei wasserfrei, isomer mit Cinchonin (?), drehe die Schwingungsebene zur Linken und gebe mit Ammoniak und Chlorwasser keine grüne Färbung. Es mache die gröfsere Masse des jetzt im Handel vorkommenden Chinidins aus. In einem krystallisirten Gemenge beider Basen verwittern die Krystalle des Chinidins sehr bald, werden weifs und matt, während die Cinchonidinkrystalle klar bleiben.

Pasteur hat ferner gefunden, dafs das Cinchonin, in irgend einer seiner Salzverbindungen der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, sich in eine neue damit isomere, aber davon ganz verschiedene Base umsetze; er nennt sie *Cinchonicin*. Alle Cinchoninsalze können zur Darstellung von Cinchonicin dienen, meistens zersetzen sie sich aber unmittelbar nach dem Schmelzen. Wenn man aber dem schwefels. Salz ein wenig Wasser und Schwefelsäure zufügt, bevor man es erhitzt, so bleibt es (also das saure Salz), selbst nach dem Entweichen von allem Wasser, in niederer Temperatur geschmolzen; es ist nach 3- bis 4stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° völlig in schwefels. Cinchonicin verwandelt, indem sich nur äufserst wenig färbende Materie erzeugt. Chinicin und Cinchonicin.

Alles vom Cinchonin angegebene gilt auch für das Chinin. Es verwandelt sich dieses, genau unter denselben

(1) Compt. rend. XXXVII, 110; Instit. 1853, 249; J. pharm. [3] XXIV, 161; J. pr. Chem. LX, 129; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 209; Pharm. Centr. 1853, 610; Chem. Gaz. 1853, 321.

Chinicin und Cinchonicin

Umständen, in eine neue, mit dem Chinin isomere Base, welche Pasteur *Chinicin* nennt. Chinicin und Cinchonicin sind beide fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol; beide verbinden sich leicht mit Kohlensäure, treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus und werden aus ihren Lösungen, ähnlich dem Chinin, unter gewissen Umständen als flüssige Harze gefällt. Beide lenken die Polarisationsebene rechts ab. Diese nämlichen und in jeder Beziehung damit identischen Basen entstehen nun, wie Pasteur angiebt, merkwürdiger Weise auch aus den oben genannten beiden, im käuflichen Chinidin vorkommenden Basen, dem Chinidin und Cinchonidin, welche, wie erwähnt, mit Chinin und Cinchonin isomer sein sollen. — Man hat demnach sechs verschiedene Basen zu unterscheiden, deren Drehungsvermögen das Folgende ist; je 3 davon sind isomer.

Chinin :	stark links	Cinchonin :	stark rechts
Chinidin :	stark rechts	Cinchonidin :	stark links
Chinicin :	schwach rechts	Cinchonicin :	schwach rechts.

Pasteur giebt für dieses Verhalten die folgende Erklärung. Das Chinin enthält zwei optisch wirksame Atomgruppen, wovon die eine stark links, die andere sehr wenig rechts ablenkt. Die letztere, in der Wärme beständige, erleidet keine isomere Umwandlung und ertheilt dem Chinicin die schwache Ablenkung nach rechts; die andere Gruppe dagegen wird beim Uebergang des Chinins in Chinicin unwirksam. Das Chinicin wäre hiernach nichts anderes als Chinin, worin die linksdrehende Atomgruppe, oder Chinidin, worin eine stark rechtsdrehende Atomgruppe durch die Wärme unwirksam geworden ist; in beiden ist die schwach rechtsdrehende Gruppe unverändert geblieben. Genau Entsprechendes gilt für die Cinchoningruppe.

Chinoïdin.

Das *Chinoïdin* ist nach Pasteur stets ein Product der Veränderung der Chinabasen. Diese Veränderung kann, was für die Chininfabrikanten zu beachten ist, bei der Darstellung des schwefels. Chinins vor sich gehen, und auch in der Rinde selbst, wenn dieselbe nach dem Ablösen

vom Baume der Sonne ausgesetzt wird, um sie zu trocknen. Chinoïdin. Die Salzé der Chinabasen verwandeln sich hierbei in harzartige oder färbende Materien, welche den gröfseren Theil des käuflichen Chinoïdins ausmachen. Pasteur fand, dafs ein Chinin- oder Cinchonin-Salz, in verdünnter oder concentrirter Lösung einige Stunden in die Sonne gestellt, sich so verändert, dafs die Flüssigkeit dunkel rothbraun wird. Die Umwandlung sei dieselbe, wie die durch höhere Temperatur.

Chininsalze. Vertheilt man, nach Langlois (1), das aus 10 Grm. schwefels. Chinin durch Ammoniak gefällte und ausgewaschene Chininhydrat in 1 Liter Wasser und leitet kohlens. Gas hinein, so erhält man nach einiger Zeit eine klare Lösung, die alkalisch reagirt und nach 24stündigem Stehen an der Luft Krystalle von kohlens. Chinin absetzt, die nach der Bestimmung von Langlois 10,58 pC. Kohlensäure enthalten und nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, CO_2, HO zusammengesetzt sind. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich nur Chinin ab; ebenso fällen Ammoniak, Kali und Natron nur Chinin. Die Krystalle des kohlens. Chinins sind nadelförmig, durchscheinend, verwittern leicht an der Luft, lösen sich in Alkohol, nicht in Aether und reagiren schwach alkalisch. Mit Säuren braust das Salz stark auf; bei 110° verliert es alle Kohlensäure.

Aus einer Lösung von kohlens. Cinchonin in Wasser setzen sich keine Krystalle des kohlens. Salzes ab. Das Salz bildet sich auf obigem Wege nur in sehr geringer Menge.

C. Lintner (2) hat die Mengen von gerbs. Chinin bestimmt, welche aus dem mit Essig bereiteten Decoct von verschiedenen Chinarinden durch Galläpfelaufgufs gefällt wurden. Das in Wasser unlösliche gerbs. Chinin verwan-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 89; Compt. rend. XXXVII, 727; J. pr. Chem. LXI, 94; Ann. Pharm. LXXXVIII, 326; Pharm. Centr. 1854, 29. — (2) N. Repert. Pharm. I, 411; Pharm. Centr. 1853, 238.

delt sich bei längerer Berührung mit Wasser in lösliches galluss. Chinin.

Papaverin. An dem *salzs. Papaverin,* welches nach Kopp's Bestimmung vorherrschend die Flächen $\infty P . \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ zeigt (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,839 : 1 : 0,585), fand Pasteur (1) auch noch ein rhombisches Sphenoïd auftretend, dessen Flächen zu $\breve{P} \infty$ unter 149° 15′ geneigt sind.

Morphin und Derivate desselben. *Valerians. Morphin* bildet nach Pasteur grofse rhombische Krystalle, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 100°$ etwa, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 125° 47'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt); von den 8 Combinationskanten zwischen $\bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$ sind 4 durch Flächen eines Sphenoïds abgestumpft, welche zu $\bar{P} \infty$ unter 148° 28′, zu ∞P unter etwa 130° geneigt sind.

Da die Formel des Morphins $C_{34}H_{19}NO_6$ von der des Codeïns $C_{36}H_{21}NO_6$ nur um C_2H_2 differirt und eine Umwandlung des ersteren in letzteres durch Substitution von Methyl an die Stelle von Wasserstoff nicht unmöglich erschien, so unterwarf H. How (2) Morphin und Codeïn der Einwirkung der Jodverbindungen von Alkoholradicalen. Erhitzt man Morphin mit Jodäthyl und absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden auf 100°, so erhält man als einziges Product eine krystallinische, aus heifsem Wasser in feinen weifsen Nadeln sich absetzende Verbindung, die nach How's Analyse *jodwasserstoffs. Aethylmorphin*, $C_{34}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{18}}{C_4H_5}NO_6$, HJ ist. Die Krystalle enthalten 1 Aeq. Wasser, welches bei 100° weggeht. Das Salz ist schwer löslich in absolutem Alkohol, löslicher in schwächerem Weingeist, leicht löslich in heifsem Wasser, luftbeständig. Seine Lösung wird weder von Kali, noch

(1) In der S. 194 angef. Abhandl. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VI, 125; J. pr. Chem. LIX, 489; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 336; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 487; J. pharm. [3] XXIV, 363.

von Ammoniak gefällt. Durch Zersetzung mit Silberoxyd erhält man eine stark ätzende, dunkelgefärbte Flüssigkeit, die nicht krystallisirt und nach dem Verdampfen bei 100° einen durchscheinenden festen Rückstand hinterläſst. — Behandelt man in derselben Weise eine Mischung von Morphin mit Alkohol und Jodmethyl, so scheidet sich schon nach halbstündiger Einwirkung ein weiſses krystallinisches Pulver aus, das aus heiſsem Wasser umkrystallisirt glänzende quadratisch-prismatische farblose Nadeln bildet. Diese Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser; bei 100° getrocknet sind sie $C_{34}{}^{H_{18}}_{C_2H_3}NO_6$, HJ, also *jodwasserstoffs. Methylmorphin*, welches isomer aber nicht identisch mit jodwasserstoffs. Codeïn ist. Entzieht man dem Salz das Jod mittelst Silberoxyd, so erhält man eine dem Aethylmorphin in jeder Beziehung ähnliche, von dem Codeïn aber sehr verschiedene Base. Jodmethyl wirkt, wie es jedoch scheint verwickelter als einfach substituirend, noch weiter auf das Methylmorphin ein. — Chloramyl wirkt auf Morphin nicht in analoger Weise wie Jodmethyl oder Jodäthyl ein. Nach 14tägigem Erhitzen hatte sich nur salzs. Morphin gebildet, wie How annimmt, unter gleichzeitigem Auftreten von Amylalkohol.

Morphin und Derivate desselben.

Codeïn; Aethylcodeïn.

Bei zweistündigem Erhitzen von Codeïn, Jodäthyl und absolutem Alkohol in einer verschlossenen Röhre auf 100° entsteht eine reichliche Menge einer weiſsen, in Wasser leicht löslichen und daraus in seideglänzenden Nadeln krystallisirbaren Masse von *jodwasserstoffsaurem Aethylcodeïn* $C_{36}{}^{H_{20}}_{C_4H_5}NO_6$, HJ. In der Lösung dieses Salzes erzeugen Kali oder Ammoniak keine Fällung; durch Behandlung mit Silberoxyd erhielt How eine stark alkalische Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen dunkelfarbigen, amorphen, halbdurchscheinenden Rückstand hinterlieſs. Dieser Rückstand, in absolutem Alkohol gelöst und nochmals 24 Stunden lang mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, lieferte verwickeltere

Zersetzungsproducte, deren Studium von How nicht weiter verfolgt wurde.

Basen aus Peganum Harmala.

Im Jahresbericht für 1847 und 1848, S. 636, wurde eine Untersuchung von Fritzsche über die in den Samen von *Peganum Harmala* enthaltenen organischen Basen mitgetheilt. Fritzsche berechnete aus seinen Analysen damals die unwahrscheinliche Zahl von 27 Atomen Kohlenstoff im Aequivalent dieser Basen. Gerhardt (Jahresber. f. 1849, 387, Note) hielt es für wahrscheinlich, dafs sie 28 Atome Kohlenstoff enthalten. Fritzsche (1) hat nun bei der wiederholten Analyse gefunden, dafs die Harmalabasen alle Ein Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten, als er früher berechnete. Die Verbrennungen geschahen in dem Apparat von Hess mittelst Kupferoxyd, in der Art, dafs erst gegen das Ende der Operation Sauerstoffgas eingeleitet wurde. So wurde für das Harmalin die Formel $C_{26}H_{14}N_2O_2$, für Harmin $C_{26}H_{12}N_2O_2$ und für Nitroharmalidin $C_{26}H_{13}N_3O_6$ festgestellt :

	Harmalin $C_{26}H_{14}N_2O_2$		Harmin $C_{26}H_{12}N_2O_2$			Nitroharmalidin $C_{26}H_{13}N_3O_6$		
	gefunden	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden		berechnet
C	72,90—72,83	72,93	73,73	73,78	73,62	60,13	60,31	60,27
H	6,51— 6,48	6,52	5,62	5,64	5,64	4,94	4,91	5,01

Die früheren Analysen der Verbindungen dieser Basen ergeben, nach obigen Formeln berechnet, hinlängliche Uebereinstimmung.

Für das *Nitroharmalidin*, dessen Bildung durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf *Harmalin* Fritzsche früher (2) beschrieben hat, giebt er jetzt (3) die nachstehende Darstellungsmethode an, bei welcher die Anwendung des Alkohols vermieden ist. Man läfst eine Auflösung von 1 Th. Harmalin in 2 Th. Wasser und einer

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 17; J. pr. Chem. LX, 359; Pharm. Centr. 1853, 937; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 327. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 642. — (3) Petersb. Acad. Bull. XII, 33; J. pr. Chem. LX, 414; Pharm. Centr. 1854, 2; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 328; Chem. Gaz. 1854, 161.

genügenden Menge Essigsäure in einem dünnen Strahl in 24 Th. siedende Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. fliefsen. Wenn die stürmische Entwickelung rother Dämpfe nachläfst, läfst man rasch erkalten und fügt überschüssiges Alkali zu, wodurch Nitroharmalidin gefällt wird, während ein als hauptsächlichstes Nebenproduct gebildetes Harz aufgelöst bleibt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Chlornatrium salzs. Nitroharmalidin gefällt, das nach dem Auswaschen mit gesättigter Chlornatriumlösung in wässeriger Lösung durch ein Alkali zerlegt wird. Basen aus Peganum Harmala.

Bei längerer Einwirkung oder stärkerer Concentration der Salpetersäure erhielt Fritzsche eine neue, von ihm als *Nitroharmidin* benannte Base, die auch direct aus Nitroharmalidin durch Einwirkung der Salpetersäure gewonnen werden kann. Läfst man die Auflösung von Harmalin in 2 Th. Wasser und Essigsäure in 12 Theile siedende Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. einfliefsen, so enthält die Flüssigkeit nach kurzem Sieden nur Nitroharmidin, neben einem in Alkalien löslichen harzartigen Körper. Man kühlt die salpeters. Lösung nach vollendeter Einwirkung rasch ab und versetzt sie mit überschüssigem ätzendem Alkali, wo Nitroharmidin neben wenig Harz mit tiefgelber Farbe gefällt wird. War die Salpetersäure chlorhaltig, so enthält der Niederschlag noch eine andere Base. Man reinigt das Nitroharmidin durch Auflösen in salzsäurehaltigem heifsem Wasser und Vermischen des Filtrats mit concentrirter Salzsäure, bis eine durch Ausscheidung mikroscopischer Krystalle bewirkte Trübung entsteht. Bei ruhigem Stehen scheidet sich das meiste Nitroharmidin als salzs. Salz in nadelförmigen Krystallen aus, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Aus ihrer kochenden wässerigen Lösung schlägt tropfenweise zugesetztes Ammoniak die Base in gelben Flocken nieder, die sich in der siedenden Flüssigkeit in feine Nadeln verwandeln. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol werden sie ganz rein erhalten. Das Nitroharmidin ist schwefel-

Basen aus Peganum Harmala.

gelb, wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser löslich; es löst sich auch in Alkohol, heifsem Steinkohlenöl und Steinöl, aber nur wenig in Aether. Seine Salze schmecken schwach, rein bitter. Die Analyse ergab die Formel $C_{26}H_{11}N_3O_6$, wonach es also 2 At. Wasserstoff weniger als das Nitroharmalidin enthält. Es ist Harmin, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure ersetzt ist. Es gelang jedoch Fritzsche nicht, Harmin in Nitroharmidin zu verwandeln.

Das *salzs. Nitroharmidin*, $C_{26}H_{11}N_3O_6$, HCl + 4 HO, scheidet sich in feinen Nadeln ab, wenn man eine Auflösung der Base in Essigsäure oder in salzsäurehaltigem Wasser mit concentrirter Salzsäure vermischt. Concentrirte Lösungen erstarren zu einem breiartigen Magma. Mit Platinchlorid bildet das salz. Nitroharmidin ein schwerlösliches, in nadelförmigen oder blattartigen Prismen krystallisirendes Doppelsalz; Quecksilberchlorid erzeugt damit in der Kälte gallertartige Flocken, in heifser verdünnter Lösung hellgelbe, mikroscopische, büschelförmig vereinigte Nadeln eines Doppelsalzes. *Bromwasserstoffs. Nitroharmidin* fällt beim Vermischen des essigs. Salzes mit Bromnatriumlösung in gelben, seideglänzenden Nadeln nieder. Das jodwasserstoffs. Salz bildet sich in ähnlicher Weise. Eine Verbindung mit Blausäure scheint das Nitroharmidin nicht einzugehen; Blutlaugensalz fällt aber aus einem Salz der Base in kochender (oder kalter verdünnter saurer) Lösung hellbraune, mikroscopische, prismatische, in Wasser sehr wenig lösliche Krystalle des Doppelcyanürs aus. In ähnlicher Weise verhalten sich die Nitroharmidinsalze zu Ferridcyankalium. Vermischt man essigs. Nitroharmidin kochend mit Cyanquecksilber, so erhält man gelbe prismatische Krystalle eines Doppelsalzes. *Schwefelblaus. Nitroharmidin* bildet feine, fast farblose Krystallnadeln. *Schwefels. Nitroharmidin* erhält man in hellgelben Nadeln beim Auflösen der frisch gefällten Base in einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure; aus der mit viel concentrirter

Basen aus Peganum Harmala.

Schwefelsäure vermischten Flüssigkeit, setzt sich ein saures Salz ab. Das *salpeters.* Salz ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer löslich in verdünnter Salpetersäure, weshalb durch Salpetersäure die anderen Salze der Base gefällt werden. Versetzt man mit kaltem Wasser angerührtes frisch gefälltes Nitroharmidin mit wenigen zur Lösung unzureichenden Tropfen Salpetersäure und dann vorsichtig mit verdünntem Ammoniak bis zur beginnenden Ausscheidung der Base, so setzt sich aus dem Filtrat beim Stehen eine von Fritzsche für ein basisches Salz gehaltene Verbindung ab, die unter dem Mikroscop in langen gewundenen und verflochtenen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehenden Bändern erscheint. *Essigs. Nitroharmidin* scheidet sich in gelben durchsichtigen regelmäfsigen Krystallen aus einer Lösung der Base in einer kochenden Mischung von Alkohol und concentrirter Essigsäure aus. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Ausscheidung der Base. Lösungen von Nitroharmidinsalzen geben mit neutralem und saurem chroms. Kali krystallinische Niederschläge der entsprechenden chroms. Salze, die sich ähnlich wie das chroms. Harmalin verhalten. Auch mit Silberoxyd geht das Nitroharmidin eine ähnliche Verbindung ein, wie das Nitroharmalidin (1); man erhält sie beim Vermischen einer Lösung von salpeters. Silberoxyd-Ammoniak mit einer vollkommen neutralen Lösung von salpeters. Nitroharmidin als dunkel-orangerothe Gallerte. — Vermischt man Auflösungen von Jod und Nitroharmidin in Alkohol oder in Steinkohlenöl, so erhält man eine Verbindung von Jod mit der Base, das *Jodnitroharmidin*, als gelbbraune mikroscopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether und Steinkohlenöl sehr schwer löslich sind. Diese Verbindung, deren Analyse zur Formel $C_{26}H_{11}N_3O_6J_2$ führte, verliert bei 100° kein Jod, wohl aber wird sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Mit Salz-

(1) Jahresber. f. 1849, 386.

säure scheint das Jodnitroharmidin ein schwarzes krystallinisches, leicht zersetzbares Salz zu bilden; heifse concentrirte Essigsäure giebt damit eine braune, beim Erkalten dunkle Krystalle ausscheidende Lösung; in concentrirter alkoholischer Blausäure ist es reichlich löslich. Chlor und Brom verbinden sich, wie es scheint, nicht direct mit dem Nitroharmidin.

Helleborin.

W. Bastick (1) giebt an, in der Wurzel von *Helleborus niger* einen krystallinischen stickstoffhaltigen Körper gefunden zu haben, den er *Helleborin* nennt. Sein Verfahren war folgendes. Die zerkleinerte Wurzel wurde mit Alkohol, der mit $^1/_{50}$ concentrirter Schwefelsäure angesäuert war, extrahirt, der Auszug mit gebrannter Magnesia gesättigt, das Filtrat schwach mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem filtrirt. Von der alkoholischen mit Wasser vermischten Lösung wurde der Alkohol abdestillirt, das abgeschiedene Harz abfiltrirt, die wässerige Flüssigkeit sodann mit einem grofsen Ueberschufs an kohlens. Kali versetzt und mit dem doppelten Volum Aether geschüttelt. Die Aetherlösung hinterliefs beim Verdunsten einen weifsen krystallinischen Körper, leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether, bitter und scharf wie die Wurzel schmeckend, nicht flüchtig und mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak entwickelnd. Seine Auflösung wurde weder von essigs. Bleioxyd, noch von Quecksilberchlorid oder Jodkalium gefällt.

Alkohole und dahin Gehöriges. Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Bemerkungen zur Geschichte der aus Alkoholradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen, Prioritätsreclamationen betreffend, hat Löwig (2) veröffentlicht.

Stannmethyl.

Cahours und Riche (3) haben im Anschlufs an ihre Untersuchung über das Stannäthyl (4) auch die Verbin-

(1) Pharm. J. Trans. XII, 174; J. pharm. [3] XXIII, 205 u. XXIV, 159. — (2) J. pr. Chem. LX, 348. — (3) Compt. rend. XXXVI, 1001; J. pr. Chem. LX, 355; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 316; Pharm. Centr. 1853, 485. — (4) Jahresber. f. 1852, 576.

dungen des Stannmethyls SnC_2H_3 uutersucht. Nach 15- bis 20stündigem Erhitzen von Jodmethyl mit Zinn in verschlossenen Röhren auf 150 bis 180° ist die Einwirkung der beiden Substanzen vollendet, und die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit wird beim Erkalten fest. Bei der Destillation giebt diese Masse eine von 195° an übergehende farblose, stark riechende, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit, und gegen 220 bis 225° geht das Meiste (etwa ³/₄ der angewendeten Substanz) über, welcher letztere Antheil des Destillats beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse wird. Durch Schmelzen dieser Masse, theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des noch Flüssigen erhält man schöne schief-rhombische Prismen von Jod-Stannmethyl SnC_2H_3, J, welches bei 34° schmilzt, in Wasser ziemlich, in Alkohol noch mehr, in Aether nach allen Verhältnissen löslich ist. Aus der wässerigen Lösung desselben wird durch Ammoniak das Stannmethyl-Oxyd als weifser amorpher Niederschlag gefällt, welcher in überschüssigem Ammoniak unlöslich, in überschüssigem Kali löslich, in Alkohol und in Aether unlöslich ist, und sich in Säuren leicht unter Bildung krystallisirbarer Salze (über welche Cahours und Riche aufser der Zusammensetzung Nichts Näheres mittheilen) löst. — Die sich gleichzeitig mit dem Jod-Stannmethyl bildende, gegen 200° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit ist die Jodverbindung eines mit dem Stannmethyl polymeren Radicals $Sn_2(C_2H_3)_2$; sie giebt mit Ammoniak ein Oxyd, welches gleichfalls mit Säuren krystallisirbare Salze bildet. Stannmethyl.

Hinsichtlich des Stannäthyls machen Cahours und Riche noch die nachträgliche Mittheilung, dafs das kohlens., das oxals. und das phosphors. Salz unlöslich sind, das essigs., das weins. und das ameisens. hingegen in Wasser ziemlich löslich und krystallisirbar. Schwefel-Stannäthyl scheidet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod-Stannäthyl in farblosen Tröpfchen ab, die nur langsam erstarren und unlöslich in Wasser, löslich in Alhohol Stannäthyl.

Stannäthyl. sind. — Bei der Einwirkung des Zinns auf Jodäthyl entsteht aufser dem Jod-Stannäthyl noch eine kleine Menge eines nach Rettig riechenden Oels, das sich in gröfserer Menge bildet, wenn die Einwirkung schon nach einigen Stunden unterbrochen wird; es ist $Sn_2(C_4H_5)_2$, J, die Jodverbindung von Löwig's *Metylenstannäthyl* (1), und giebt mit Ammoniak ein amorphes, krystallisirbare Salze bildendes Oxyd. — Phosphorzinn giebt bei seiner Einwirkung auf Jodäthyl aufser dieser Verbindung $Sn_2(C_4H_5)_2$, J und Jod-Stannäthyl noch eine der flüssigen, schon durch Löwig erhaltenen Jodverbindungen.

Stannamyl. Jodamyl wird durch Zinn bei 180° nicht zersetzt, wohl aber bei 220 bis 240°; die Producte haben Cahours und Riche noch nicht näher beschrieben.

Bleiäthyle. Kupfer, Arsenkupfer und Phosphorkupfer scheinen nach Cahours und Riche auf Jodäthyl nicht einzuwirken; Blei hingegen werde durch das Letztere leicht angegriffen.

Aus einer gröfseren Untersuchung über die Bleiäthyle theilt Löwig (2) zunächst folgende, auf das *Methplumbäthyl* $Pb_2(C_4H_5)_3$ bezügliche Resultate mit. Jodäthyl wirkt auf eine aus 1 Natrium und 6 Blei bestehende, dem Zinnnatrium (3) entsprechend bereitete Legirung bald lebhaft ein; schüttelt man nach beendigter Reaction das Product mit Aether und läfst die ätherische Lösung bei abgehaltener Luft verdampfen, so bleibt ein Gemenge von Radicalen zurück, deren Trennung wegen zu grofser Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften sich nicht ausführen läfst. Diese Radicale sind farblos, ziemlich dünnflüssig, flüchtig, nicht sehr stark riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether; sie rauchen nicht an der Luft, brennen aber nach dem Anzünden unter Entwickelung eines starken Dampfs von Bleioxyd; mit Salpetersäure über-

(1) Jahresber. f. 1852, 585. — (2) J. pr. Chem. LX, 304; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 318; Pharm. Centr. 1854, 200; Arch. ph. nat. XXV, 79. — (3) Jahresber. f. 1852, 577.

gossen entzünden sie sich, und beim Zusammenbringen mit Jod und besonders mit Brom explodiren sie heftig. Bei dem Verdunsten ihrer Lösung in Weingeist oder Aether an der Luft scheidet sich ein weifses amorphes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches, mit Säuren krystallisirbare Salze bildendes Pulver aus, und in der Lösung findet sich das Oxyd des Methplumbäthyls $Pb_2(C_4H_5)_3$, welches Radical bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Bleinatrium vorzugsweise gebildet wird. — Wird zu der weingeistigen Lösung des Radicalgemenges eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpeters. Silberoxyd gesetzt, so lange reducirtes Silber sich ausscheidet, und das Filtrat (welches salpeters. Methplumbäthyl-Oxyd enthält) mit einer weingeistigen Kalilösung und dann mit Aether geschüttelt, und die auf Zusatz von Wasser abgeschiedene ätherische Schichte in einem Destillationsapparat verdunstet, so bleibt das Methplumbäthyl-Oxydhydrat als ein dickes Oel, das nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Basis fühlt sich schlüpfrig an, ist in Weingeist und in Aether leicht, in Wasser wenig löslich; sie ist flüchtig, so dafs an einem darüber gehaltenen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab weifse Nebel entstehen; beim Erwärmen bildet sie weifse, zum Niefsen reizende Dämpfe. Ihre Lösungen reagiren stark alkalisch, und schmecken unangenehm scharf und ätzend. — Das kohlens. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3O, CO_2$ erhält man bei langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Oxyds an der Luft in glänzenden, harten, brennend schmeckenden kleinen Krystallen; es ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und in Aether; von salzsäurehaltigem Weingeist wird es leicht unter Aufbrausen gelöst. — Das schwefels. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ erhält man rein durch Zutröpfeln von Schwefelsäure zu der weingeistigen Lösung der Base, so dafs diese im Ueberschusse bleibt, wo es sich als weifser krystallinischer Niederschlag ausscheidet; es ist fast unlöslich in Wasser, absolutem Weingeist und Aether, löst sich aber leicht in mit

Bleiäthyle.

Bleiäthyle. etwas Schwefelsäure oder Salzsäure versetztem Weingeist; aus der sauren Lösung krystallisirt es in ziemlich grofsen, glänzenden, harten octaëdrischen Krystallen. — Das salpeters. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3O, NO_5$ bleibt beim Verdunsten der wie oben angegeben erhaltenen weingeistigen Lösung dieses Salzes als ein farbloses, butterartig riechendes und brennend schmeckendes dickes Oel zurück, welches nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt; es löst sich leicht in Aether und in Weingeist (bei längerem Erwärmen der letzteren Lösung scheidet sich etwas salpeters. Bleioxyd aus), und zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung. — Die Chlorverbindung $Pb_2(C_4H_5)_3$, Cl erhält man durch Fällen der Lösung des schwefels. Salzes in mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist mittelst Chlorbaryum, Schütteln mit Aether, Abscheiden der ätherischen Lösung der Chlorverbindung mittelst Wasser und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung; sie krystallisirt in langen, stark glänzenden, in Aether und in Weingeist leicht löslichen Nadeln, die bei schwachem Erwärmen stark senfölartig riechen, und in einer engen Glasröhre erhitzt schon bei niederer Temperatur unter Ausscheidung von Chlorblei und reducirtem Blei verpuffen. — Die Bromverbindung $Pb_2(C_4H_5)_3$, Br wird ebenso erhalten, durch Zusatz von weingeistiger Bromkaliumlösung zu der Lösung des schwefels. Salzes in mit Schwefelsäure versetztem Weingeist, und krystallisirt aus der ätherischen Lösung gleichfalls in Nadeln. — Sucht man die Jodverbindung in entsprechender Weise, wie die Bromverbindung, darzustellen, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung Jodblei ab; bei raschem Verdunsten dieser Lösung bleibt ein durchdringend riechendes farbloses Oel, aus welchem sich gleichfalls bald Jodblei abscheidet. Wird dieses noch unzersetzte Oel mit Wasser destillirt, so tritt die Ausscheidung von Jodblei sogleich ein, und mit dem Wasser destillirt eine farblose, dünnflüssige, sehr stechend und senfölartig riechende, sich nicht mehr von

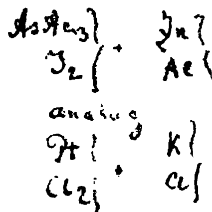
selbst zersetzende Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung der Formel $Pb_4(C_4H_5)_{12}$, J_3 entsprach.

Cadmiumäthyl.

E. Schüler (1) versuchte Cadmiumäthyl zu erhalten. Nach 2stündigen Erhitzen von granulirtem Cadmium und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120 bis 150° und nachherigem langsamem Erkalten der Röhre zeigte sich diese mit gelblichweifsen Krystallblättern vom Ansehen des Jodcadmiums erfüllt und die Flüssigkeit schien verschwunden; beim Erkalten des einen Endes der Röhre auf 0° condensirte sich darin eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, die in der zugeschmolzenen Röhre bei der Wärme der Hand kochte. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes, von Jod und von Cadmium freies Gas; der Rückstand in der Röhre zeigte beim Ausspülen mit wasserfreiem Weingeist nochmals lebhafte Gasentwickelung. — Schüler glaubt, dafs das Cadmium unter diesen Umständen aus dem Jodäthyl das von Frankland als Aethyl betrachtete, bei 3 Atmosphären Druck condensirbare Gas abscheide.

Arsenäthyle.

Nach Cahours und Riche (2) wirkt Arsen auf Jodäthyl und Jodmethyl ein, und giebt dem Stibäthyl und dem Stibmethyl entsprechende Verbindungen, die unerträglich knoblauchartig riechen und sich bei geringer Erwärmung an der Luft entzünden. Arsenzink wird durch Jodäthyl rasch angegriffen, und giebt eine weifse krystallisirbare Verbindung $AsC_{12}H_{15}$, $J + ZnC_4H_5$, J. Arsenkalium erbitzt sich in Berührung mit Jodäthyl bis zum Sieden des letzteren, und es bilden sich leicht entzündliche Producte.



Landolt (3) hat Untersuchungen über die Arsenäthyle angestellt, Verbindungen aus Arsen und Aethyl,

(1) In der S. 367 angef. Abhandl. — (2) In der S. 482 angef. Abhandl. — (3) Unters. über die Arsenäthyle (Inauguraldissertation), Breslau 1853; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 301; J. pr. Chem. LX, 385; Pharm. Centr. 1853, 913. 929; Chem. Gaz. 1854, 81. 102; Ann. ch. phys. [3] XLI, 95; Instit. 1854, 207; Arch. ph. nat. XXV, 390.

Arsenäthyle. welche bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium (1) sich bilden.

In kleinen Kolben wurde ein Gemenge von feingepulvertem Arsennatrium (2) und der 4- bis 5fachen Menge Quarzsand mit Jodäthyl durchfeuchtet, und jeder Kolben sogleich mit einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wie ihn Löwig und Schweizer (3) zur Darstellung des Stibäthyls anwendeten, verbunden; es trat sogleich Einwirkung und Erwärmung ein, so dafs ein grofser Theil des Jodäthyls abdestillirte; es wurde dann wiederholt Jodäthyl zu dem Rückstand gesetzt, bis keine Einwirkung mehr eintrat, bei gelinder Erwärmung das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und bei stärkerer Hitze die gebildeten Arsenäthyle übergetrieben; Behufs des Auffangens der letzteren wurde innerhalb des mit Kohlensäure gefüllten Apparats die Vorlage gewechselt. — So wurde eine farblose, uner-

(1) Das Arsennatrium bereitet Landolt durch Erhitzen von fein zerriebenem (das Stäuben beim Reiben kann durch Benetzen mit Weingeist verhindert werden) Arsen in einem gut verschliefsbaren Porcellantiegel, der in einem gleichfalls verschliefsbaren hessischen Tiegel steht, in einem sehr gut ziehenden Ofen bis zum Erscheinen von Arsendämpfen, Wegnehmen der Kohlen in diesem Zeitpunkt, Eintragen von etwas Natrium, wo die Verbindung unter Feuererscheinung eintritt und der Tiegel sogleich zu verschliefsen ist, nachheriges Zusetzen von neuen Mengen Natrium (im Ganzen auf 1 Th. Arsen etwa 1 Th. Natrium) unter Umrühren, bis die Masse anfängt flüssig zu werden. Es ist vortheilhaft, die Natriumstücke mit dem anhängenden Steinöl anzuwenden; überhaupt ist der Zutritt der Luft möglichst zu beschränken und die ganze Operation möglichst schnell auszuführen. Nach langsamem Erkalten des Tiegels zeigt das darin enthaltene Arsennatrium auf den frischen Bruchflächen krystallinisches Gefüge und silberweifse Farbe, oft aber ist es theilweise amorph und leberbraun; es ist spröde, oxydirt sich an der Luft bald, läfst sich aber in mit Quarzsand vollgefüllten verschlossenen Flaschen lange erhalten; mit Wasser zusammen und schon an feuchter Luft entwickelt es Arsenwasserstoffgas. — (2) Das Pulvern ist wegen der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas möglichst schnell auszuführen; das Arsennatrium entzündet sich bei dem Stofsen, wenn nicht gleich von Anfang an etwas Sand zugesetzt wird. — (3) Jahresber. f. 1850, 470.

Arsenäthyle.

träglich riechende und die Augen stark zum Thränen reizende, an der Luft stark rauchende und dann (namentlich leicht auf Filtrirpapier) sich unter Verbreitung von Dämpfen von arseniger Säure entzündende Flüssigkeit erhalten, die der fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen wurde. Das zwischen 60 und 138° Uebergehende enthielt noch Jodäthyl und erstarrte nach einiger Zeit zu Krystallen der Jodverbindung von *Arsenäthylium*, $As(C_4H_5)_4$, J (1); das bei 140 bis 185° Uebergehende war *Arsentriäthyl* $As(C_4H_5)_3$, das bei 185 bis 200° Uebergehende ein Gemenge von Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl, und die dann noch neben etwas metallischem Arsen rückständige farblose, stark rauchende Flüssigkeit fast reines *Arsenbiäthyl* $As(C_4H_5)_2$.

Bei dem vorhergehenden Verfahren wurde vorzugsweise Arsentriäthyl erhalten; für die Gewinnung des Arsenbiäthyls zeigte sich folgende Methode als zweckmäfsiger. Das Gemenge von Arsennatrium und Quarzsand wurde in kleinen Kolben, auf welche sogleich eine Destillationsröhre aufgesetzt wurde, bei möglichstem Abschlufs der Luft wiederholt, bis keine Einwirkung mehr erfolgte, mit Jodäthyl befeuchtet. Der Rückstand in den Kolben wurde rasch in eine Aether enthaltende und mit Kohlensäure gefüllte Flasche gebracht und darin geschüttelt, die nach ruhigem Stehen klar gewordene Flüssigkeit in ein anderes mit Kohlensäure gefülltes und verschliefsbares Gefäfs abgegossen und der Rückstand mit neuen Quantitäten Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit etwas wasserfreiem Weingeist versetzt und der Aether rasch im Wasserbade abdestillirt (2).

(1) Diese Krystalle bildeten sich auch allmälig in der Vorlage, in welcher vor dem Ueberdestilliren der Arsenäthyle das überschüssige Jodäthyl aufgefangen worden war. — (2) Eine gelbe pulverige Substanz, welche sich durch die Einwirkung der Luft bei dem Abgiefsen der Flüssigkeit bildete, wurde bei dem Abdestilliren des Aethers zu einem rothen harzigen, bei etwa 70° schmelzenden und in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper.

Arsenäthyle. Die rückständige weingeistige Flüssigkeit, die äufserst unangenehm roch und an der Luft stark rauchte, wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit luftfreiem Wasser bis zum Erscheinen starker Trübung versetzt, nach dem Klären von dem ausgeschiedenen ölartigen Körper abgegossen und mit vielem Wasser vermischt, wo *Arsenbiäthyl* als öliges, schwach-grünlichgelbes Fluidum von durchdringendem, die Augen stark zum Thränen reizendem Geruche vollständig ausgefällt wurde. Bei allen diesen Operationen, wie auch bei dem Trennen des Arsenbiäthyls (welches am besten unter einer Schichte luftfreien Wassers aufbewahrt wird) von der überstehenden Flüssigkeit ist die Luft möglichst vollständig abzuschliefsen, weil sich sonst sogleich ein rothes, die Reindarstellung des Arsenbiäthyls sehr erschwerendes Pulver bildet. In der über dem Arsenbiäthyl überstehenden Flüssigkeit war Jod-Arsenäthylium enthalten, entstanden durch die Vereinigung von Jodäthyl (von welchem in dem Inhalt der Kolben vor der Behandlung mit Aether noch ein Ueberschufs enthalten sein mufs) mit Arsentriäthyl, nebst einigen anderen arsenhaltigen Verbindungen, deren Reindarstellung indefs nicht gelang. — Der mit Aether ausgezogene Inhalt der Kolben gab an wasserfreien Weingeist neue Mengen arsenhaltiger organischer Verbindungen ab, die beim Verdunsten der Flüssigkeit theils in fester, theils in öliger Form zurückblieben, sich aber nicht in reinem Zustand erhalten liefsen. Bei der trocknen Destillation der ganzen Masse dieser Verbindungen, wobei die Luft zutreten konnte, ging neben einer wässerigen Flüssigkeit noch eine grofse Menge eines öligen, sehr unangenehm riechenden, in Wasser unlöslichen Körpers über, welcher sich bei mehrtägigem Stehen in eine untere jodhaltige dickflüssige Schichte und eine obere jodfreie leichter bewegliche sonderte. Die obere Schichte war nach dem Schütteln mit etwas Wasser und Trocknen durch Chlorcalcium eine schwachgelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch,

unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist und mit Aether, und ergab die Zusammensetzung $As(C_4H_5)_3O_2$, also die des Arsentriäthyl-Oxyds. Arsenäthyle.

Hinsichtlich der einzelnen Arsenäthyle und ihrer Verbindungen ist Landolt zu folgenden Resultaten gekommen.

Das *Arsenbiäthyl* $As(C_4H_5)_2$, das Kakodyl der Aethylreihe, ist eine schwach gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von durchdringendem knoblauchartigem Geruch, schwerer als Wasser, mit Wasser nicht mischbar, in Weingeist und in Aether leicht löslich, zwischen 185 und 190° siedend. Das nach dem ersten Verfahren durch Destillation erhaltene Arsenbiäthyl entzündet sich auf Holz oder Papier sogleich an der Luft, das nach der zweiten Methode aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällte erst, wenn es auf 180° erhitzt wird. Bei unvollkommener Verbrennung des Arsenbiäthyls, wie auch bei Oxydation desselben mittelst verdünnter Salpetersäure, entsteht stets eine rothe, dem Erytrarsin Bunsen's entsprechende Substanz, die getrocknet ein braunes Pulver bildet, welches an der Luft allmälig weiſs wird, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist und viel Arsen enthält. Eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl reducirt das Silber aus der Lösung des salpeters. Salzes, das Quecksilber aus dem Quecksilberoxyd. Das Arsenbiäthyl vereinigt sich direct unter Wärmeentwickelung mit Chlor, Brom und Jod, auch mit Schwefel; concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, aber beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein. Wie das entsprechende Kakodyl $As(C_2H_3)_2$ vereinigt sich auch das Arsenbiäthyl mit 1 At. Sauerstoff, Chlor u. a.; ob auch Verbindungen mit 3 At. dieser Körper existiren, betrachtet Landolt noch nicht als entschieden. Die Verbindungen des Arsenbiäthyls sind flüssig, von widerlichem, die Augen stark zu Thränen reizendem und lange haftendem Geruch. — Jod-Arsenbiäthyl $As(C_4H_5)_2, J$ erhält man durch Sät-

Arsenäthyle. tigen einer ätherischen Lösung des Radicals mit ätherischer Jodlösung und Verdunsten dieser Flüssigkeit bei abgehaltener Luft als ein gelbes, in Aether und in Weingeist leicht lösliches, mit Wasser aber nicht mischbares Oel, welches an der Luft nicht raucht, beim Erhitzen ziemlich schwer unter Entwickelung von Joddämpfen verbrennt, durch Salpetersäure und Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Seine weingeistige Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber, mit wässerig-weingeistiger Quecksilberchloridlösung keine Fällung. — Das Arsenbiäthyl scheint zur Bildung von Doppelverbindungen eben so geneigt zu sein, als das Kakodyl.

Das *Arsentriäthyl* $As(C_4H_5)_3$ ist eine farblose, das Licht sehr stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unangenehm, dem Arsenwasserstoff ähnlich riecht, sich mit Weingeist und Aether leicht mischt, in Wasser aber unlöslich ist. Es kommt bei 736^{mm} Barometerstand bei 140^{0} ins Sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig bis 180^{0}, während sich eine kleine Menge metallischen Arsens ausscheidet. Sein spec. Gew. im flüssigen Zustande ist 1,151 bei $16^{0},7$, seine Dampfdichte wurde gefunden = 5,278 (berechnet für eine Condensation auf 4 Volume 5,626). An der Luft raucht es und erwärmt es sich; es entzündet sich indefs meist nur, wenn man es gelinde erhitzt. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter starker Feuererscheinung und Explosion; Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. löst es langsam unter schwacher Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpeters. Arsentriäthyl-Oxyd (ein dem Erytrarsin ähnliches Product wird weder hierbei noch bei der Oxydation des Arsentriäthyls durch den Sauerstoff der Luft gebildet). Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich und reducirt sie beim Erwärmen zu schwefliger Säure. Die Oxyde der edlen Metalle reducirt es nicht. In seinen Verbindungen entspricht es dem Stibäthyl, vereinigt sich wie dieses mit 2 At. Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, und giebt mit 2 At. Sauerstoff eine Basis, welche 2 At. Säure

sättigt. — Arsentriäthyl-Oxyd $As(C_4H_5)_3O_2$ bleibt bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung des reinen Radicals an der Luft als beinahe farblose ölige, schwach knoblauchartig riechende, in Weingeist und in Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, doch nicht im ganz reinen Zustand, zurück; eine andere Darstellungsweise desselben wurde S. 490 f. besprochen. Der Luft ausgesetzt trübt es sich und oxydirt es sich höher, ohne zu rauchen oder sich zu entzünden. Seine weingeistige Lösung reagirt nicht auf Lackmuspapier und giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag. Es löst sich leicht in mäfsig verdünnter Salpetersäure (die zu Syrupdicke concentrirte Lösung giebt bei längerem Stehen zerfliefsliche Krystalle), nicht in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. — Bei mehrwöchentlichem Stehen von reinem Arsentriäthyl in einem lose verschlossenen Glase bildeten sich an der Oberfläche tafelförmige Krystalle, zu welchen allmälig, bei öfterem Hinunterstofsen der Krystalle in die Flüssigkeit, fast alles Arsentriäthyl wurde. Diese Krystalle waren geruchlos, löslich in Aether und in Weingeist, in Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft zu einem in Wasser unlöslichen Oel zerfliefsend; sie reagirten sauer und ihre weingeistige Lösung gab mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag; ihre Zusammensetzung blieb unentschieden. — Schwefel-Arsentriäthyl $As(C_4H_5)_3S_2$ scheidet sich nach dem Kochen einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl mit Schwefelblumen aus der vom überschüssigen Schwefel abgegossenen Flüssigkeit beim Erkalten oder nach dem Concentriren in Prismen aus; aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt bildet es kleine federartige Krystalle. Ueber 100° erhitzt schmilzt es und kocht es dann unter Zersetzung. Es schmeckt bitter, ist geruchlos, verändert sich nicht an der Luft, und wird durch Kalilauge selbst beim Kochen nicht zersetzt (im Gegentheil bildet sich beim Kochen von Arsentriäthyl-Oxyd mit wässerigem Fünffach-Schwefelkalium Schwefel-Arsentriäthyl). Concentrirte Salpetersäure wirkt

Arsenäthyle.

Arsenäthyle. heftig darauf ein, oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure, das Arsentriäthyl jedoch nicht vollständig; verdünnte Salzsäure entwickelt damit etwas Schwefelwasserstoff und bildet eine kleine Menge Chlor-Arsentriäthyl. Die wässerige Lösung des Schwefel-Arsentriäthyls fällt aus salpeters. Silberoxyd sogleich Schwefelsilber; sie fällt weder essigs. Bleioxyd noch Kupfersalze; sie giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul einen schwarzen, allmälig weifs werdenden, mit Quecksilberchlorid einen voluminösen weifsen Niederschlag. — Bei Zusatz ätherischer Jodlösung zu ätherischer Lösung von Arsentriäthyl, so lange Entfärbung eintritt, scheidet sich Jod-Arsentriäthyl $As(C_4H_5)_3J_2$ in schwefelgelben Flocken aus, die sich an der Luft bald bräunen und zu einer dicken dunkelen Flüssigkeit zerfliefsen. Das Jod-Arsentriäthyl färbt sich beim Erhitzen in einem Röhrchen dunkel und schmilzt bei 160° zu einer braunen, beim Abkühlen wieder erstarrenden Flüssigkeit, bei 190° bildet es unter theilweiser Zersetzung Dämpfe; es löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, schwer in Aether, wird durch Salpetersäure und durch Schwefelsäure sogleich unter Abscheidung von Jod zersetzt, löst sich in warmer Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder unverändert aus, wird durch concentrirte Kalilauge unter Entziehung des Jods zu Arsentriäthyl-Oxyd. — Chlor-Arsentriäthyl wurde nur in Spuren erhalten. Bei Zusatz von Wasser zu einer mit concentrirter Salzsäure gemischten weingeistigen Lösung von Arsentriäthyl-Oxyd nimmt die Flüssigkeit einen unerträglichen, die Augen stark angreifenden Geruch an, aber das Arsentriäthyl-Oxyd wird dabei wieder unverändert ausgeschieden. Auch durch Zersetzung von Jod-Arsentriäthyl mit Quecksilberchlorid wurde die gesuchte Chlorverbindung nicht erhalten.

Arsenäthylium $As(C_4H_5)_4$ wurde im reinen Zustande nicht dargestellt. Es verbindet sich mit 1 At. Chlor, Brom oder Jod zu Salzen, mit 1 At. Sauerstoff zu einer starken Basis, die neutrale und saure Salze bilden kann. Diese

Verbindungen des Arsenäthyliums sind krystallisirbar, verändern sich nicht an der Luft, sind geruchlos, leicht löslich in Wasser, schmecken bitter und scheinen nicht giftig zu sein. — Jod-Arsenäthylium $As(C_4H_5)_4J$ bildet sich bei dem Zusammensein von Arsentriäthyl und Jodäthyl gewöhnlich schon nach einigen Stunden, in der Kälte schneller als in der Wärme, und bildet farblose nadelförmige Krystalle, die bei dem Aufbewahren sich oft etwas dunkel färben, in Wasser und in Weingeist leicht löslich, in Aether und ätherhaltigem Weingeist unlöslich sind. In chemischer Beziehung verhält sich das Salz wie Jodkalium; durch Salpetersäure wird sogleich Jod ausgeschieden, ebenso durch Schwefelsäure, wobei zugleich Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure frei werden. Beim Erhitzen der Krystalle zerfallen sie zu Pulver und es entwickeln sich weifse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsen sublimirt. Bei dem Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von Jod-Arsenäthylium mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd bildet sich Jodsilber und in der Lösung befindet sich Arsenäthylium-Oxyd, welches nach dem Verdunsten des Filtrats bei möglichst abgehaltener Luft als weifse, stark alkalisch reagirende, an der Luft Wasser und Kohlensäure anziehende Masse zurückbleibt; es ist eine starke Basis, welche Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen austreibt und Erden und die Oxyde schwerer Metalle aus ihren Lösungen fällt. — Chlor-Arsenäthylium wird am besten durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthylium-Oxyd mit verdünnter Salzsäure bereitet (1); aus der abgedampften Flüssigkeit erhält man zerfliefsliche, bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Aether unlösliche Krystalle $As(C_4H_5)_4Cl + 8\ HO$. — Zweifach-schwefels. Arsenäthylium-Oxyd wurde durch Fäl- Arsenäthyle.

(1) Beim Zusammenbringen der Lösungen von Jod-Arsenäthylium und Quecksilberchlorid wird nicht Jodquecksilber, sondern eine weifse Doppelverbindung gefällt.

lung von Jod-Arsenäthylium durch eine Lösung von schwefels. Silberoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure enthielt, erhalten; das Filtrat hinterliefs nach dem Abdampfen körnige Krystalle, nach mehrmaligem Umkrystallisiren $As(C_4H_5)_4O, SO_3 + HO, SO_3$. Es ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist, schwer löslich in Aether, schmeckt anfangs sauer, dann bitter, schmilzt beim Erhitzen in einem Röhrchen und liefert dann saure, sich an der Luft nicht entzündende Dämpfe.

Stibäthyl. Löwig (1) hat Mittheilungen über einige Stibäthylverbindungen gemacht. Wird dem Rückstand einer freiwillig verdunsteten ätherischen Lösung des Stibäthyls das gebildete Stibäthyl-Oxyd durch eine Mischung von Weingeist und Aether entzogen, so bleibt ein weifses amorphes Pulver, welches von Löwig früher (2) als *Aethylstibylsäure* bezeichnet worden war. Aus derselben Verbindung besteht gröfstentheils der weifse Rauch, welchen Stibäthyl an der Luft vor der Entzündung bildet. Diese Verbindung ist, bei 100° getrocknet, $Sb(C_4H_5)_3O_2$, 2 SbO_3. Sie schmeckt bitter, ist in Wasser und in Weingeist löslich; die kalt bereitete dünnflüssige wässerige Lösung wird beim Erwärmen dickflüssig wie Stärkekleister, und trocknet zu einer porcellanartigen Masse ein, die beim Behandeln mit Wasser etwas Antimonoxyd hinterläfst; bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der weingeistigen Lösung scheidet sich Chlor-Stibäthyl aus, und die überstehende Flüssigkeit enthält Chlorantimon $SbCl_3$ gelöst. Durch Digeriren der Verbindung mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen erhält man Krystalle von salpeters. Stibäthyl-Oxyd. — Schwefelwasserstoff fällt aus der wässerigen Lösung der vorhergehenden Verbindung einen hellgelben, unangenehm mercaptanartig riechenden Niederschlag, der über Schwefelsäure

(1) J. pr. Chem. LX, 352; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 323; Pharm. Centr. 1854, 211. Löwig's frühere Untersuchungen über Stibäthyl vgl. im Jahresber. f. 1850, 470 ff. — (2) Jahresber. f. 1850, 472.

getrocknet hellgelb ist, bei 100° aber braunroth wird. Er ist $Sb(C_4H_5)_3S_2$, 2 SbS_3; dieselbe Verbindung kann direct erhalten werden, durch Eintragen von frisch gefälltem Schwefelantimon SbS_3 in eine Lösung von Schwefel-Stibäthyl, so dafs letzteres im Ueberschusse bleibt. Diese Schwefelverbindung wird durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt; beim Uebergiefsen derselben mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefels. Stibäthyl-Oxyd Schwefelantimon SbS_3 aus. Bei der Destillation dieser Verbindung geht Schwefeläthyl über. Stibäthyl.

C. A. Joy (1) hat Untersuchungen über das von Löwig (2) zuerst durch Einwirkung von trockenem Selenkalium auf oxals. Aethyloxyd erhaltene Selenäthyl angestellt. Er bereitete es durch Destillation einer Lösung von Einfach-Selenkalium mit ätherschwefels. Kali (3); das Selenäthyl bildete eine klare, blafsgelbe, scheufslich riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und damit nicht mischbar, angezündet unter Verbreitung rother Selendämpfe verbrennend. Auch das Selenäthyl verhält sich, dem Telluräthyl (4) entsprechend, wie ein organisches Radical. — *Salpeters. Selenäthyl-Oxyd* entsteht, unter Entwickelung von Stickoxyd, beim Auflösen von Selenäthyl in warmer mäfsig concentrirter Salpetersäure; bei stärkerem Concentriren der Lösung zersetzt es sich. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure *Chlor-Selenäthyl* SeC_4H_5Cl als ein blafsgelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus, welches im reinen Zustand geruchlos zu sein scheint, und in Wasser und namentlich in Salzsäure etwas löslich ist. Bei längerem Verweilen des Selenäthyls in der salpetersäure- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit bildeten sich einmal unter nicht näher ermittelten Umständen farblose, in Wasser und in Weingeist Selenäthyl.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 35; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 847; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 342. — (2) Pogg. Ann. XXXVII, 552. — (3) Diese Methode hatte Löwig später (Chemie der organ. Verb., 2. Aufl., II, 432) angegeben. — (4) Jahresber. f. 1851, 509; f. 1852, 590.

Selenäthyl. unzersetzt lösliche Krystalle, hinsichtlich deren Zusammensetzung sich nur ermitteln liefs, dafs sie auf 1 Aeq. Chlor 4 Aeq. Kohlenstoff und auch Selen enthielten; dieselben gaben mit Ammoniak eine krystallinische Masse, ihre (sauer reagirende) wässerige Lösung wurde nicht durch Salzsäure getrübt. Das Chlor-Selenäthyl löst sich leicht in Ammoniak, unter Bildung von Chlorammonium und Selenäthyl-Oxychlorür, wohl $SeC_4H_5O + SeC_4H_5Cl$, welches aus dem Verdunstungsrückstand der Lösung mittelst wasserfreien Weingeists vom Chlorammonium getrennt werden kann und in (gewöhnlich sternförmig gruppirten) farblosen Würfeln krystallisirt; aus der wässerigen Lösung desselben fällt Salzsäure Chlor-Selenäthyl, schweflige Säure eine übelriechende Mischung von Selenäthyl und Chlor-Selenäthyl. *Brom-Selenäthyl* scheidet sich aus der Lösung des salpeters. Selenäthyl-Oxyds auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure als ein citrongelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus; *Jod-Selenäthyl* bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu derselben Lösung oder der des Chlor-Selenäthyls als ein schwarzes, halb metallisch glänzendes, in Wasser untersinkendes, bei 0° nicht erstarrendes, geruchloses Liquidum; beide Verbindungen sind leicht löslich in Ammoniak.

Schwefeläthyl. A. Loir (1) hat einige Verbindungen von Schwefeläthyl und von Schwefelmethyl mit Chlormetallen untersucht. — Beim Schütteln von wässerigem Quecksilberchlorid mit etwas Schwefeläthyl oder einer Lösung desselben scheidet sich eine Verbindung in feinen Krystallnadeln ab (bei Zusatz von zuviel Schwefeläthyl eine zähe weifse Masse), welche sich aus siedendem Weingeist umkrystallisiren läfst und aus der Lösung in Aether oder Holzgeist beim langsamen Verdunsten derselben in deutlichen Krystallen (mono-

(1) Compt. rend. XXXVI, 1095; J. pharm. [3] XXIV, 251; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 369; J. pr. Chem. LIX, 496; Pharm. Centr. 1853, 487; Chem. Gaz. 1853, 361; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 441.

klinometrischen Prismen von 77°12′ und 103°40′, mit einer zu den Prismenflächen unter 73°10′ geneigten Endfläche) ausscheidet; diese Verbindung, C_4H_5S, HgCl, riecht sehr unangenehm und wird an der Luft unter Verlust von Schwefeläthyl undurchsichtig, ist specifisch schwerer als Wasser, schmilzt bis zu 90° erhitzt zu einer farblosen, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstoſsen übelriechender, mit grüner Flamme brennbarer Dämpfe, und wird durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt (bei Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffs verflüchtigen sich Chlorwasserstoff und Schwefeläthyl). Mit Platinchlorid bildet das Schwefeläthyl unter denselben Umständen eine bei 108° schmelzende Verbindung 2 C_4H_5S, $PtCl_2$ von ähnlichen Eigenschaften. — Schwefelmethyl bildet mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid ähnliche Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung. Schwefeläthyl.

Williamson (1) theilte mit, daſs unter seiner Leitung Routledge und Denman Cyanäthyl und Cyanamyl, die jetzt vorzugsweise zur Darstellung von Propionsäure und Capronsäure nach Kolbe's und Frankland's Verfahren (2) dienenden Substanzen, nach folgendem ergiebigen und nicht von übelem Geruch begleitetem Verfahren dargestellt haben. Rohes Jodäthyl wird mit etwa dem vierfachen Volum Weingeist gemischt in einen Destillirkolben gebracht, welcher mehr als eine äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums enthält, und auf welchen ein Kühlapparat aufgesetzt wird, so daſs bei dem Erhitzen im Wasserbad das Verdampfende stets wieder verdichtet zurückflieſst. Ein paar Tropfen des Verdampfenden werden von Zeit zu Zeit, nach längerem Kochen mit weingeistiger Kalilösung, darauf geprüft, ob noch Jod darin enthalten ist; nach vollständiger Zersetzung wird der Inhalt des Kolbens Cyanäthyl.

(1) Phil. Mag. [4] VI, 205; J. pr. Chem. LXI, 60. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544.

bis zur Trockne abdestillirt. — Zur Darstellung von Cyanamyl nach dem vorstehenden Verfahren wurde zweckmäfsig Chloramyl an der Stelle von Jodamyl angewendet.

Aether anaestheticus. Ueber die Darstellung des gechlorten Chloräthyls, des *Aether anaestheticus* (1), machte Jassoy (2) Mittheilungen.

Chloroform. Nach Pemberton (3) ist es vortheilhafter, gemeinen Branntwein zur Darstellung des Chloroforms anzuwenden, als reinen Weingeist, da man leichter das Chloroform von den Beimischungen befreien, als den Weingeist vollständig entfuseln kann. Nach der Rectification des Chloroforms im Wasserbad blieb ein Rückstand, aus welchem durch Destillation im Oelbad und dann über freiem Feuer ölige Flüssigkeiten von niedrigerem spec. Gew. und bei zunehmender Temperatur dunklere Färbung zeigend übergetrieben wurden; als Rückstand blieb eine kleine Menge eines schwarzen, weichen, geschmack- und geruchlosen, mit rauchender Flamme brennenden, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Rückstands. Die bei den höheren Temperaturen überdestillirte ölige Flüssigkeit enthält nach Pemberton, im Widerspruch mit Soubeiran und Mialhe's Angaben (4), kein Chlor; sie enthält nach ersterem eine durch fractionirte Destillation abscheidbare, farblose, aromatisch riechende, brennbare Flüssigkeit von 0,840 spec. Gew. und etwa 138° Siedepunkt, und aufserdem eine mehr ölige Flüssigkeit von etwa 0,985 spec. Gew., welche unter Zersetzung einen von 138 auf 216° steigenden Siedepunkt zeigte; jede dieser beiden Flüssigkeiten wurde durch zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure zu valerians. Amyloxyd und freier Valeriansäure. Pemberton glaubt, die Beimischung des Chloroforms sei eine Mischung von Paramylen und Metamylen, vielleicht mit etwas Amylen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 561. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 79; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 47; ferner Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 257. — (3) Aus American Journal of Pharmacy in Pharm. J. Trans. XII, 599; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 45; Pharm. Centr. 1853, 446. — (4) Jahresber. f. 1849, 408.

Salpetrigs. Aethyloxyd.

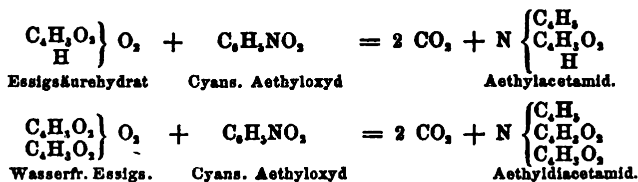
Ueber die Darstellung des *Spiritus aetheris nitrosi* machte Sandrock (1) Mittheilungen.

Essigs. Aethyloxyd.

Marsson (2) fand für möglichst gereinigten Essigäther das spec. Gew. 0,9055 bei 17°,5; derselbe zeigte sich bei derselben Temperatur in der 11,5 bis 11,9 fachen Gewichtsmenge Wasser löslich und löste $^1/_{24}$ Wasser; der Siedepunkt war 78 bis 78°,5.

Cyans. Aethyloxyd.

A. Wurtz (3) hat die Spaltungen des cyans. Aethyloxyds untersucht, welche unter dem Einflufs von Substanzen vor sich gehen, die sich als Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, worin der Wasserstoff theilweise oder ganz durch zusammengesetztere Atomgruppen vertreten ist, betrachten lassen. Bei der Einwirkung des Wassers bilden sich aus dem cyans. Aethyloxyd Kohlensäure und Diäthylharnstoff (4); Wurtz macht darauf aufmerksam, dafs bei der Einwirkung mehrerer in der erwähnten Weise von dem Wasser ableitbarer Verbindungen gleichfalls Kohlensäure frei wird und ein Amid oder eine damit isomere Verbindung (Diäthylharnstoff ist z. B. mit Diäthyl-Carbamid isomer) sich bildet. So verhalten sich Essigsäurehydrat und wasserfreie Essigsäure (gleiche Volume der letzteren und des cyans. Aethyloxyds wurden in Glasröhren eingeschmolzen auf etwa 180° erhitzt), welche mit cyans. Aethyloxyd *Aethylacetamid* und *Aethyldiacetamid* bilden:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_5NO_2 = 2\,CO_2 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right.$$

Essigsäurehydrat — Cyans. Aethyloxyd — Aethylacetamid.

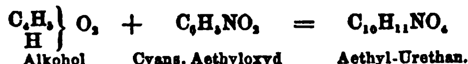
$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_5NO_2 = 2\,CO_2 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

Wasserfr. Essigs. — Cyans. Aethyloxyd — Aethyldiacetamid.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf cyans. Aethyl-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 397. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 290; Pharm. Centr. 1853, 442. — (3) Compt. rend. XXXVII, 180; Instit. 1853, 258; J. pr. Chem. LX, 140; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 314; Pharm. Centr. 1853, 683; Chem. Gaz. 1853, 407. — (4) Jahresber. f. 1851, 385.

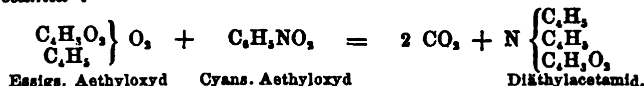
Cyans. Aethyloxyd. oxyd vereinigen sich die Elemente beider Substanzen zu *Aethyl-Urethan* :



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_5NO_2 = C_{10}H_{11}NO_4$$

Alkohol — Cyans. Aethyloxyd — Aethyl-Urethan.

Gewöhnlicher Aether wirkt auf cyans. Aethyloxyd, damit in Glasröhren eingeschmolzen und stark erhitzt, gar nicht oder nur sehr wenig ein, und es blieb zweifelhaft, ob sich dabei *Diäthyl-Urethan* auch nur in kleiner Menge bilde. — Von der Einwirkung des cyans. Aethyloxyds auf essigs. Aethyloxyd erwartet Wurtz die Bildung von *Diäthyl-acetamid* :



$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_5NO_2 = 2\ CO_2 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

Essigs. Aethyloxyd — Cyans. Aethyloxyd — Diäthylacetamid.

Neue Bildungsweisen zusammengesetzter Aetherarten. Nach Berthelot (1) bilden sich aus gewöhnlichem Aether und Säuren zusammengesetzte Aetherarten, wenn man diese Körper in starke Glasröhren eingeschmolzen auf 360 bis 400° erhitzt. Aether und Benzoësäure lieferten so bei 9stündigem Erhitzen auf 360° 30 pC., bei 3stündigem Erhitzen 25 pC. vom Gewicht des angewendeten Aethers an benzoës. Aethyloxyd; die Bildung der letzteren Verbindung begann, doch äufserst langsam, schon bei 300°. Bei 9stündigem Erhitzen von Aether und Palmitinsäure bildete sich palmitins. Aethyloxyd (Schmelzpunkt 22°), bei 6stündigem Erhitzen von Aether und Buttersäure butters. Aethyloxyd. Nie ging die ganze Menge des Aethers oder der Säure, welcher dieser Körper auch im Ueberschufs vorhanden war, in die entstehende Verbindung ein. Wasser und Aether möglichst stark (auf 450?) erhitzt verbanden sich nicht mit einander. — Beim Erhitzen von Säuren mit Alkoholen auf 200 bis 250° entstehen leicht und rasch zusammengesetzte Aetherarten; Berthelot stellte so palmitins. Methyloxyd (eine krystallinische, bei 28° schmelzende, bei 22° erstarrende Substanz), palmitins. Aethyloxyd

(1) Compt. rend. XXXVII, 855; Instit. 1853, 409; J. pr. Chem. LXI, 156; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 312; Pharm. Centr. 1854, 43.

(bei 21°,5 schmelzend, bei 18° erstarrend) und palmitins. Amyloxyd (eine wachsartige, bei 9° schmelzende Substanz) dar; auch hier ging weder die ganze Menge des Alkohols noch die der Säure in die entstehende Verbindung ein; die zusammengesetzten Aether bildeten sich reichlicher bei Gegenwart überschüssiger Säure; bei 14stündigem Erhitzen dieser Aetherarten mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Palmitinsäure auf 260° wurden sie nicht weiter verändert. Bei 30stündigem Erhitzen auf 100° bildeten sich reichlich benzoës., essigs. und namentlich butters. Aethyloxyd; bei 102stündigem Erhitzen auf 100° wurde nur wenig stearins. Aethyloxyd gebildet, aber alle Stearinsäure wurde zu stearins. Aethyloxyd, wenn Essigsäure zugegen war. — Bei 102stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° zeigten stearins. und öls. Aethyloxyd anfangende Zersetzung und Ausscheidung von Säure; benzoës. Aethyloxyd wurde unter diesen Umständen nicht zersetzt. Bei 106stündigem Erhitzen mit Essigsäure, die mit dem 2- bis 3fachen Volum Wasser verdünnt war, auf 100° zeigte stearins. Aethyloxyd Zersetzung ohne Bildung von essigs. Aethyloxyd, und auch butters. und benzoës. Aethyloxyd wurden unter diesen Umständen theilweise zersetzt. Bei 106stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° zeigten essigs., butters., benzoës. und stearins. Aethyloxyd (nur letzteres vielleicht vollständig) Zersetzung unter Bildung von Chloräthyl.

Neue Bildungsweisen zusammengesetzter Aetherarten.

Propylalkohol.

Chancel (1) hat in dem Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins, in welchem Balard früher Amylalkohol gefunden hatte, auch den *Propylalkohol* entdeckt. Letzterer ist in dem bei der Destillation dieses Fuselöls zuerst übergehenden Theile enthalten; er wird durch mehrmalige Rectification und nach einer von Chancel später zu beschreibenden Methode gereinigt und durch Schütteln

(1) Compt. rend. XXXVII, 410; Instit. 1853, 310; Arch. ph. nat. XXIV, 385; J. pr. Chem. LX, 205; Pharm. Centr. 1853, 824; Chem. Soc. Qu. J. VI, 287; theilweise Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 127.

Propylalkohol. mit kohlens. Kali, Zusammenstellen mit geschmolzenem Aetzkali und Abdestilliren von demselben entwässert. Er ist eine farblose Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, sehr stark nach Früchten riechend; er hat die Zusammensetzung $C_6H_8O_2$; seine Dampfdichte wurde = 2,02 gefunden, einer Condensation des Dampfs auf 4 Volume entsprechend. Er siedet bei 96°; er löst sich reichlich, jedoch nicht nach allen Verhältnissen, in Wasser. Mit Schwefelsäure bildet er leicht *Propylätherschwefelsäure;* neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Mischung von Schwefelsäure und Propylalkohol mit kohlens. Kali, dampft bei 100° ab und behandelt den Rückstand mit siedendem wasserfreiem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung propylätherschwefels. Kali KO, C_6H_7O, 2 SO_3 in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Eine der Xanthonsäure entsprechende Verbindung erhält man, an Kali gebunden, bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Aetzkali in Propylalkohol; das entstehende Salz bildet feine Nadeln. Mit verschiedenen Säuren bildet der Propylalkohol leicht ätherartige Verbindungen, welche Chancel noch nicht näher beschrieben hat. — Die Entstehung verschiedener Alkoholarten $C_nH_{n+2}O_2$ aus dem Zucker denkt sich Chancel entsprechend dem Schema
$2\ C_{12}H_{12}O_{12} = 8\ CO_2 + 4\ C_4H_6O_2 = 8\ CO_2 + C_4H_6O_2$
$+ 2\ C_6H_8O_2 + 2\ HO = 8\ CO_2 + 2\ C_8H_{10}O_2 + 4\ HO$
$= 8\ CO_2 + C_6H_8O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + 4\ HO$.

Caproylalkohol. In dem Theil des Fuselöls von Weintreber-Branntwein, welcher weniger flüchtig ist als der Amylalkohol, fand Faget (1) *Caproylalkohol* $C_{12}H_{14}O_2$. Dieser ist eine farblose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von 0,833 spec. Gew. bei 0° und 0,754 bei 100°; spec. Gew. des Dampfs = 3,53. Durch die Einwirkung von Kali wird er in der Hitze unter

(1) Compt. rend. XXXVII, 730; J. pharm. [3] XXIV, 397; Arch. ph. nat. XXIV, 387; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 325.

Wasserstoffentwickelung zu Capronsäure; mit Schwefelsäure bildet er eine Aetherschwefelsäure. Die reinste Probe der neuen Alkoholart, welche Faget erhielt, war bei 148 bis 154° übergegangen; eine bei 154 bis 166° übergegangene Portion gab bei der Behandlung mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure Capronsäure und ein bei etwa 160° siedendes Oel von der Dampfdichte 7,34 und der Zusammensetzung $C_{26}H_{26}O_4$, wonach dasselbe caprons. Oenanthyloxyd oder önanthyls. Caproyloxyd sein könnte. Die bei 166 bis 195° übergegangenen Portionen schienen Mischungen von Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ und Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ zu sein. Caproylalkohol.

Bouis erhielt 1851 eine bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinusöl, Ricinolamid oder Ricinölsäure entstehende flüchtige Flüssigkeit, welche er in beinahe gleichzeitigen Mittheilungen einmal als *Caprylalkohol* $C_{16}H_{18}O_2$, das anderemal als *Oenanthylalkohol* $C_{14}H_{16}O_2$ beschrieb (1). Ueber diesen Körper haben Moschnin, Railton und Wills Versuche angestellt, deren Resultate indefs nicht übereinstimmen. Oenanthylalkohol; Caprylalkohol.

Nach Moschnin (2) tritt bei gelinder Erwärmung einer Mischung von gewöhnlichem Ricinusöl oder Ricinölsäure (wie sie durch Zersetzung der Ricinusölseife mit Salzsäure erhalten wird) mit dem halben Gewicht festen Kali- oder Natronhydrats in einem Destillationsapparat bald heftige Einwirkung und starkes Aufblähen ein, und unter Entwickelung von Wasserstoff gehen Wasser und eine gelbliche ölartige Flüssigkeit über, nebst weifsen Nebeln eines schwierig condensirbaren Dampfes einer anderen Flüssigkeit. (Bei später gesteigerter Temperatur gehen grüne Zer-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 444 f. Wie A. Wurtz mittheilt (Ann. ch. phys. [3] XLI, 106) ist die eigentliche Meinung von Bouis doch, dafs die aus Ricinusöl entstehende Alkoholart Caprylalkohol sei, und Bouis werde demnächst die Beweise dafür ausführlicher beibringen. Die von Bouis selbst neuerdings (1854) veröffentlichten Angaben werden wir im folgenden Jahresbericht besprechen. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 111; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 207; Chem. Gaz. 1853, 430.

Oenanthyl-alkohol; Capryl-alkohol.

setzungsproducte des seifenartigen Rückstands über, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe.) Das trübe Destillat trennt sich in der Ruhe in eine untere wässerige und eine obere ölartige Schichte. Letztere beginnt bei der Rectification schon bei 80° zu sieden, wo eine geringe Menge eines starkriechenden Liquidums übergeht; bei 100° kommt Wasser, und dann steigt der Siedepunkt rasch auf 178°, wo ein wasserhelles Oel von allen nach Bouis dem Caprylalkohol zukommenden Eigenschaften übergeht, während in der Retorte ein dunkelgelber, fettartiger, sauer reagirender Rückstand bleibt. Die mehrmals rectificirte ölartige Flüssigkeit kochte constant bei 178° und ergab 73,5 bis 73,9 pC. Kohlenstoff und 13,7 bis 13,9 pC. Wasserstoff, der Formel des Caprylalkohols $C_{16}H_{18}O_2$ sehr nahe entsprechend. Bei dem Aufbewahren in lufthaltigen Gefäfsen wird diese Flüssigkeit bald gelblich und hinterläfst dann bei der Destillation einen gelben, nicht flüchtigen Rückstand. — Zur Feststellung der Formel dieser Alkoholart untersuchte Moschnin auch das Barytsalz ihrer Aetherschwefelsäure, deren Bereitung ihm am besten durch langsame Mischung (unter Abkühlung) von 2 Theilen der Alkoholart mit 1 Theil englischer Schwefelsäure gelang; bei 6- bis 7 tägigem Stehen der Mischung in gelinder Wärme schied sie sich in eine untere Schichte von überschüssiger Schwefelsäure und eine obere braune, welche die Aetherschwefelsäure enthielt. Das sehr leicht lösliche Barytsalz der letzteren krystallisirt bei dem Abkühlen der im Wasserbade langsam concentrirten Lösung (es zersetzt sich leicht beim Kochen der Lösung) auf 4 bis 5° in biegsamen perlmutterglänzenden, bitter schmeckenden Krystallen, welche noch 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, die sie im luftleeren Raume verlieren (bei längerem Stehen zersetzen sie sich unter Röthung, bei 100° unter Schwärzung); bei längerem Stehen der Lösung über Schwefelsäure erhält man das Salz in warzenförmigen Massen. Das im leeren Raume getrocknete Salz ergab 42,0 und 42,1 pC. schwefels. Baryt, der Formel BaO, $C_{16}H_{17}O$, 2 SO_3 ent-

sprechend. Das Kalksalz der Capryläther schwefelsäure krystallisirt in weifsen, bitter schmeckenden, sich seifenartig anfühlenden Tafeln. Durch Sättigen der rohen Capryläther schwefelsäure mit kohlens. Bleioxyd erhält man ein über Schwefelsäure leicht krystallisirbares Bleioxydsalz, dessen (sauer reagirende) Lösung beim Digeriren mit Bleioxyd zu einer farblosen, alkalisch reagirenden, an der Luft Kohlensäure anziehenden Flüssigkeit wird, die beim Verdampfen eine durchsichtige Masse hinterläfst. Die von diesen Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure reagirt stark sauer und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. — Bei Versuchen zur Darstellung des Bromcapryls wurden 5 Theile Brom in 8 Theilen des Caprylalkohols gelöst, die rothe Flüssigkeit mit Phosphor bis zur Entfärbung behandelt und destillirt. Das ölartige saure Destillat roch stark narcotisch; Wasser schied daraus eine Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit einer schwachen Lösung von kohlens. Natron und dann mit Wasser und nach dem Trocknen über Chlorcalcium schwerer als Wasser war, das Glas nicht benetzte, mit Kali erwärmt Bromkalium und Caprylalkohol bildete, aber bei dem Destilliren einen kohligen Rückstand und ein gelbliches, die Augen zum Thränen reizendes Destillat gab, das weniger Brom enthielt, als die Formel des Bromcapryls verlangt, und mit Wasser behandelt zwar wieder farblos wurde, aber jetzt ein geringeres spec. Gew. zeigte, als vor der Destillation.

Oenanthylalkohol; Caprylalkohol.

Railton (1) giebt an, ohne die Einzelnheiten seiner Versuche mitzutheilen, dafs er die aus dem Ricinusöl entstehende Alkoholart nach der Formel des Oenanthylalkohols $C_{14}H_{16}O_2$ zusammengesetzt gefunden habe. Die Dampfdichte fand er bei einem Versuch, wo die Substanz in einem lufthaltigen Ballon erhitzt wurde, = 4,535, aber der condensirte Dampf zeigte saure Reaction; bei einer Bestimmung der Dampfdichte, wo der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 205.

Oenanthylalkohol; Caprylalkohol.

war (vgl. S. 9), ergab sich dieselbe = 4,019; nach der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume 4,018. Diese Erfahrungen liefsen ihn vermuthen, dafs diese Alkoholart durch den Sauerstoff der Luft in die entsprechende Säure verwandelt werden könne, und diese Verwandlung gelang vollständig, als Sauerstoffgas durch die zum Sieden erhitzte Alkoholart in einem Apparat geleitet wurde, wo das Verdampfende stets condensirt wurde und zurückflofs. In derselben Art liefs sich Amylalkohol in Valeriansäure umwandeln.

Wills (1) bereitete die aus dem Ricinusöl entstehende Alkoholart durch Verseifen des Oels mittelst Kali, Ausscheiden der Seife durch Zusatz von Chlornatrium, Schmelzen der Seife mit etwa $1/3$ festen Kalihydrats bis der Geruch nach der Alkoholart sich zeigte, und nachheriges Destilliren der Masse. Die Destillation wurde nicht so weit getrieben, dafs Zersetzungsproducte des rückständigen fetts. Kalis sich dem Destillat hätten beimengen können. Die auf das trübe wässerige Destillat folgende ölartige Alkoholart wurde der fractionirten Destillation unterworfen (zuletzt blieb ein öliger, beim Erkalten erstarrender, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzender, neutraler gelber Körper als Rückstand), und gröfstentheils als eine bei 178° siedende, farblose und beim Aufbewahren sich nicht färbende, eigenthümlich riechende, mit heller Flamme brennende, in Wasser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche ölige Flüssigkeit von 0,792 spec. Gew. bei 16°,5 erhalten, die im Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Analysen 72,8 pC. Kohlenstoff und 13,7 pC. Wasserstoff ergab, der Zusammensetzung des Oenanthylalkohols $C_{14}H_{16}O_2$ viel näher entsprechend, als der des Caprylalkohols $C_{16}H_{18}O_2$. Bei 172 bis 178° und über der letzteren Temperatur ging nur wenig Flüssigkeit über; das bei 173 bis 174° Siedende ergab

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 307; J. pr. Chem. LXI, 259; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLI, 103; Pharm. Centr. 1854, 483.

71,8 pC. Kohlenstoff und 12,4 pC. Wasserstoff, das bei 175 bis 175°,5 Siedende 72,2 pC. Kohlenstoff und 13,4 pC. Wasserstoff. Wills macht noch darauf aufmerksam, dafs, unter Annahme der Siedepunktsdifferenz 19°,5 für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2, aus dem Siedepunkt 78°,4 des Weingeists $C_4H_6O_2$ der Siedepunkt des Oenanthylalkohols $C_{14}H_{16}O_2$ sich zu 175°,9, der des Caprylalkohols $C_{16}H_{18}O_2$ aber zu 195°,4 berechnet. Durch Einwirkung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure auf die aus dem Ricinusöl erhaltene Alkoholart entstand nicht Eine Säure, sondern verschiedene, deren Barytsalze sämmtlich mehr Basis enthielten (die nach einander auskrystallisirenden Barytsalze 39,6 bis 43,0 pC. Baryt), als dem önanthyls. Baryt entspricht. Die Dampfdichte wurde im Mittel verschiedener Versuche = 4,57 gefunden, höher als die Rechnung für Oenanthylalkohol ergiebt (vgl. S. 507 f.). — Zur Darstellung von Jodönanthyl liefs Wills abwechselnd Jod und Phosphor auf die aus dem Ricinusöl erhaltene Alkoholart einwirken, bis sich fester Jodphosphor abschied; die so entstandene dunkele Flüssigkeit gab, verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen, das *Jodönanthyl* als eine bei 191 bis 196° siedende Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, welche sich sehr leicht dunkel färbte.

Oenanthylalkohol; Caprylalkohol.

Wills läfst es dahingestellt sein, ob verschiedene Sorten Ricinusöl wirklich in der Art sich unterscheiden, dafs sie bei gleicher Behandlung mit Kali verschiedene Alkoholarten liefern, oder ob der Unterschied in der Art des sich bildenden Alkohols auf der Art der Behandlung, namentlich der Menge des bei der Verseifung und Destillation einwirkenden Alkalis, beruhe.

Er stellte ferner s. g. gemischte Aetherarten dar, welche neben Oenanthyl noch ein anderes Alkoholradical enthalten (1). *Aethylönanthyläther* oder *Oenanthyläthyläther*, $C_{18}H_{20}O_2$, wurde durch die Einwirkung von Jodäthyl auf eine äqui-

(1) Vgl. über solche Jahresber. f. 1850, 459 f.; f. 1851, 510 f.

Oenanthylalkohol; Caprylalkohol. valente Menge der aus Oenanthylalkohol und Natrium sich bildenden Verbindung $C_{14}H_{15}NaO_2$ erhalten; er ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, mit heller Flamme brennende, bei 177° siedende Flüssigkeit von anderem Geruch als der Oenanthylalkohol und 0,791 spec. Gew. bei 16°; seine Dampfdichte wurde (unter den S. 9 angegebenen Vorsichtsmafsregeln) = 5,095 gefunden, während sich nach der angegebenen Formel für eine Condensation auf 4 Volume 4,998 berechnen. — In ähnlicher Weise, unter Anwendung von Jodmethyl, wurde *Methylönanthyläther* oder *Oenanthylmethyläther* $C_{16}H_{18}O_2$ erhalten, gleichfalls eine leicht bewegliche, farblose, stark riechende, bei 160,5 bis 161° siedende Flüssigkeit von 0,830 spec. Gew. bei 16°,5. In ähnlicher Weise, unter Anwendung von Jodamyl, wurde endlich auch *Amylönanthyläther* oder *Oenanthylamyläther* $C_{24}H_{26}O_2$ gebildet und durch fractionirte Destillation isolirt; er ist eine farblose, bei 220 bis 221° siedende Flüssigkeit von 0,608 spec. Gew. bei 20°.

Flüchtige Oele. Bittermandelöl. Cannizzaro (1) hat in einer vorläufigen Notiz über das durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Bittermandelöl enstehende Oel Folgendes mitgetheilt. Dasselbe ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, bricht das Licht stark, siedet bei 204° und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$. Seinem Verhalten nach läfst es sich betrachten als die der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ entsprechende Alkoholart; das Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ ist das zugehörige Aldehyd. Der *Benzoësäure-Alkohol* $C_{14}H_8O_2$ wird durch gewöhnliche Salpetersäure bei gelinder Wärme zu Bittermandelöl, durch Chromsäure zu Benzoësäure. Bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff in denselben wird Wärme entwickelt und zwei Schichten bilden sich, deren untere wässerige Salzsäure, die obere die dem Chloräthyl entsprechende Aetherart des Benzoësäure-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 129; Ann. ch. phys. [3] XL, 234.

Alkohols, $C_{14}H_7Cl$ ist; letztere ist eine das Licht stark brechende, heftig riechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, zwischen 180 und 185° siedend, giebt mit Aetzkali Chlorkalium und Benzoësäure-Alkohol, beim Erwärmen mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak im Wasserbad Chlorammonium und eine krystallisirbare, bei einer höheren Temperatur als das Toluidin schmelzende Base. Bei der Mischung einer Lösung des Benzoësäure-Alkohols in Essigsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure entsteht ein aufschwimmendes Oel, der Essigsäureäther des Benzoësäure-Alkohols, $C_{18}H_{10}O_4$; diese Verbindung ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 210°, und zerfällt beim Erwärmen mit Kalilösung zu Essigsäure und Benzoësäure-Alkohol. Bittermandelöl.

Kümmelöl. Nach den früheren Untersuchungen Schweizer's (1) und Völckel's (2) ist das Kümmelöl ein Gemische von einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oele; nach Schweizer hat das sauerstofffreie Oel, das *Carven*, die Zusammensetzung des Terpentinöls, und läfst es sich aus dem rohen Kümmelöl durch Destillation desselben mit gepulvertem Aetzkali oder geschmolzenem Phosphorsäurehydrat erhalten; das sauerstoffhaltige Oel, das *Carvol*, wird hierbei zu *Carvacrol*. — Völckel versuchte neuerdings (3) aus einer gröfseren Menge Kümmelöl das Carvol rein zu erhalten. Er reinigte das Kümmelöl zuvörderst von einer kleinen Menge einer flüchtigen Substanz, welche die Färbung des Kümmelöls beim Aufbewahren verursacht und durch Alkalien leicht verändert wird, durch Vermischen desselben mit dem halben Volum weingeistiger Aetzkalilösung, späteres Unterstützen der Einwirkung durch gelinde Erwärmung, Abscheiden des Kümmelöls durch Wasser und

(1) J. pr. Chem. XXIV, 257; Berzelius' Jahresber. XXII, 322. —
(2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 308; Berzelius' Jahresber. XXI, 346. —
(3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 246; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 782.

Kümmelöl. Abdestilliren desselben mit dem letzteren (im Rückstand blieb eine weiche, harzartige, gefärbte Substanz, von welcher nur wenig in dem Aetzkali gelöst war). Das so gereinigte Kümmelöl war farblos und roch feiner, als das rohe; nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium lag der Siedepunkt zuerst bei 175°, stieg langsam bis 200° (wo der gröfsere Theil des Oels überdestillirt war), dann rasch auf 225°, von wo an bis 232° der Rest des Oels, bis auf eine kleine Menge eines stark gefärbten dickflüssigen Rückstands, überging. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation der einzelnen Portionen gelang es Völckel, daraus einen gröfseren, bei 175 bis 178° überdestillirenden, und einen kleineren, bei 225 bis 230° übergehenden Theil darzustellen (1). Das bei 175 bis 178° überdestillirende *Carven* zeigte einen dem des Kümmelöls ähnlichen aber angenehmeren und feineren Geruch, 0,861 spec. Gew. bei 15°, und das Zusammensetzungsverhältnifs C_5H_4; Völckel glaubt, seine Formel sei $C_{30}H_{24}$. Das bei 225 bis 230° übergehende *Carvol* zeigte einen ähnlichen Geruch, 0,953 spec. Gew. bei 15° und eine der Formel $C_{30}H_{21}O_3$ entsprechende Zusammensetzung; beim Verflüchtigen liefs es stets eine geringe Menge eines stark gefärbten dickflüssigen Rückstands. Für das aus dem Carvol durch wiederholte Destillation mit geschmolzener Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali, auch bei Einwirkung von Jod auf Kümmelöl und Campher entstehende *Carvacrol* schlägt Völckel die Formel $C_{30}H_{20}O_2$ an der Stelle der von Schweizer aufgestellten $C_{26}H_{18}O_2$ vor, wonach die Bildung desselben auf dem Austreten von HO aus dem Carvol beruhte.

Wurmsamenöl. Völckel (2) hat ferner über das Wurmsamenöl — zur Ergänzung seiner früheren Untersuchung (3), wonach

(1) Kümmelöl aus Kümmelsamen von verschiedenen Jahrgängen enthielt diese beiden Oele in wechselnden Mengen. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 312; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 515. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXVIII, 110; Berzelius' Jahresber. XXII, 297.

dasselbe gröfstentheils aus einem sauerstoffhaltigen Oele besteht, welchem eine kleine Menge eines andern, gleichfalls sauerstoffhaltigen Oeles beigemischt ist — Versuche angestellt. Das untersuchte Oel war dickflüssig und stark gefärbt, und ging auch bei der Rectification mit Wasser gelb gefärbt über; auch nach dem Mischen mit weingeistigem Aetzkali und längerer Einwirkung desselben zeigte es, als es nach Zusatz von Wasser abdestillirt worden war, noch Färbung. Das über Chlorcalcium entwässerte Oel begann bei 170° zu kochen, bei 175 bis 180° ging etwa die Hälfte desselben über, und der Siedepunkt stieg dann allmälig bis 220°, wo nur eine kleine Menge eines stark gefärbten, dickflüssigen Oels noch rückständig war. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation der einzelnen Portionen liefs sich das angewendete Oel in einen gröfseren bei 175 bis 180° übergehenden und in einen kleineren bei 180 bis 220° übergehenden Theil zerlegen. Das bei 175 bis 180° überdestillirende, noch schwach gelb gefärbte Oel wurde zu weiterer Reinigung wiederholt über etwas festes Aetzkali (welches den Haupttheil dieses Oels nicht verändert) rectificirt, und so ein unter 712mm Druck bei 174 bis 175° siedendes farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O$ erhalten, welches reiner und feiner roch als das rohe Wurmsamenöl, bei 20° das spec. Gew. 0,919 hatte, sich an der Luft nicht färbte, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich war, mit stark leuchtender rufsender Flamme brannte, mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung eine stark gefärbte dickflüssige Auflösung bildete, die bald schweflige Säure entwickelte, durch concentrirte Salpetersäure unter heftiger Einwirkung gröfstentheils zu einer durch Zusatz von Wasser abscheidbaren gelben harzigen Substanz wurde und mit verdünnter Salpetersäure gekocht dieselbe harzige Substanz nebst Oxalsäure gab; dieses Oel absorbirte salzs. Gas unter schwacher Erwärmung und geringer Färbung, und es bildeten sich bald Krystalle, die schon bei Zutritt der geringsten Menge Wasser, z. B. des aus der Luft an-

Wurmsamenöl.

Wurmsamenöl.

gezogenen, zerflossen. — Das in dem rohen Wurmsamenöl noch enthaltene dickflüssige gelb gefärbte Oel wird bei der Destillation über festes Aetzkali verharzt; es liefs sich nicht rein erhalten, doch vermuthet Völckel, dafs es reicher an Sauerstoff, ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff sei, als das beschriebene flüchtigere Oel.

Völckel theilt noch mit, dafs ein Wurmsamenöl von anderer Bezugsquelle bei der Rectification mit Wasser farblos wurde und an der Luft sich in einen krystallisirten Körper umwandelte; das über Chlorcalcium entwässerte Oel zeigte einen von 150 bis 220° steigenden Siedepunkt; das zuerst übergehende Destillat wurde an der Luft bald, das bei 210 bis 220° übergehende Oel erstarrte alsbald zu dem krystallinischen (leicht schmelzbaren, bei 210 bis 220° unverändert überdestillirenden) Körper, welchen Völckel als identisch mit dem Menthencampher $C_{10}H_{10}O$ erkannte. Ueber die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser und der vorhergehenden Sorte Wurmsamenöl wurde Nichts Genaueres festgestellt.

Oel der Pichurimbohnen.

Alex. Müller (1) untersuchte das flüchtige Oel der Pichurimbohnen. Zur Darstellung desselben fand er es des beträchtlichen Stärkemehlgehalts der Pichurimbohnen wegen vortheilhaft, dieselben zuerst längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu digeriren; bei der späteren Destillation, wo das ölhaltige Wasser wiederholt auf frische Pichurimbohnen zurückgegeben wurde, erhielt er vom Gewichte der letzteren 0,7 pC. an flüchtigem Oel. Dieses war gelbgrünlich, von dem Geruch der Pichurimbohnen, leicht in wasserfreiem Weingeist und in Aether löslich. Bei der Destillation begann es von 80° an zu verdunsten, bei 180° zu sieden; constant blieb der Siedepunkt längere Zeit bei 190°; bis zu 200° war das Destillat farblos, wo dann der Siedepunkt schnell auf 260° stieg und das Destillat gelb, grün und endlich blau wurde; bei 275° zeigte sich ein

(1) J. pr. Chem. LVIII, 463.

schwacher Acroleïngeruch, und das da noch rückständige Oel war dickflüssig und bräunlich. Das bis zu 190° Uebergegangene ergab bei fractionirter Destillation ein bei 150° destillirendes, farbloses, stechend riechendes Oel mit 86,1 bis 86,4 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff; das bei 190 bis 200° Uebergegangene kochte nach längerem Stehen über Kalihydrat bei 165 bis 170°, war wasserhell und angenehm an Orangen erinnernd riechend, und ergab 86,2 bis 86,5 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff. Das über 250° Uebergegangene gab ein gelblich-grünes, nach Pichurimbohnen riechendes, bei 235 bis 240° siedendes Oel mit 83,3 bis 83,4 pC. Kohlenstoff und 10,7 bis 10,9 pC. Wasserstoff, und in gröfserer Menge ein dunkelblaues, bei 265 bis 270° kochendes Oel. Bei Behandlung des letzteren mit Natronlauge entzog diese eine fette, gereinigt bei 45° schmelzende Säure, die als Pichurimtalgsäure erkannt wurde, und das rückständige blaue Oel kochte nun bei 255 bis 265° und ergab 86,0 bis 86,2 pC. Kohlenstoff und 11,1 bis 11,2 pC. Wasserstoff. Oel der Pichurimbohnen.

R. Wagner (1) untersuchte das Hopfenöl. Dasselbe war aus frischem Hopfen mit Wasser destillirt (die Ausbeute betrug etwa 0,8 pC. vom Gewichte des lufttrockenen Hopfens), bräunlichgelb, stark aber nicht betäubend nach Hopfen riechend, brennend und schwach bitter schmeckend, auf Thiere nicht narcotisch wirkend, von 0,908 spec. Gew. bei 16°, Lackmuspapier kaum röthend (deutlicher nach längerem Verweilen auf demselben an der Luft); es brauchte mehr als das 600fache Gewicht Wasser zur Lösung. Das Hopfenöl war schwefelfrei (frühere entgegenstehende Angaben scheinen darauf zu beruhen, dafs geschwefelter Hopfen untersucht wurde). Das über Chlorcalcium entwässerte Oel begann schon unter 100° abzudunsten, bei 125° zu sieden; der zuerst steigende Siedepunkt blieb bei Hopfenöl.

(1) J. pr. Chem. LVIII, 351; Dingl. pol. J. CXXVIII, 217; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 249.

Hopfenöl. 175° einige Zeit stationär, wo etwa 1/6 des Oels überging (Destillat *A*), und stieg dann wieder; das bei 175 bis 225° Uebergehende (*B*) war noch wasserhell, das bei 225 bis 235° Uebergehende gelblich, der Rückstand (etwa 1/6 des Oels) bräunlich und terpentinartig. Das Hopfenöl gab mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel, mit zweifach-schwefligs. Ammoniak keine Verbindung, mit Chlorkalk kein Chloroform; Kalium wirkte auf das entwässerte Oel erst ein, wenn es darin zum Schmelzen erhitzt wurde; durch Jod und durch Brom wurde das Oel in der Kälte gebräunt, beim Erwärmen unter heftiger Einwirkung verharzt. Bei der Destillation des Oels mit weingeistiger Kalilösung ging zuerst neben dem Weingeist ein nach Rosmarin riechendes Oel über, das dem Destillat *A* ähnlich war, bei 175 bis 180° kochte, der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt war, und mit Chlorwasserstoffgas eine bräunliche, auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit bildete; später trat heftige Gasentwickelung ein und neben kohlens. Kali enthielt der Rückstand fette Säuren, anscheinend Caprylsäure und Pelargonsäure. Bei der fractionirten Destillation des Destillats *B* blieb der Siedepunkt bei 210° kurze Zeit constant und das hier Uebergehende zeigte eine der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ entsprechende Zusammensetzung; an der Luft trocknete es zu einer klebrigen Masse ein, bei Destillation mit Chlorzink gab es eine farblose, mit dem Oel $C_{20}H_{16}$ anscheinend identische Flüssigkeit.

Limettenöl. Nach Vohl (1) verflüchtigen sich bei Einwirkung von saurem chroms. Kali und Schwefelsäure auf das Oel der *Citrus limetta* Ameisensäure und Essigsäure, und der mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser verdünnte Rückstand hinterläfst beim Filtriren einen unlöslichen harzartigen, von Vohl als *Limettsäure* bezeichneten Körper. Diese Säure, durch Lösen in Kali, Fällen mittelst Salpetersäure

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 16; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 318.

und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, ist weifs, krystallinisch, geruch- und geschmacklos und läfst sich unzersetzt verflüchtigen; Vohl stellt für sie (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel $C_{11}H_4O_6$, für ihr Silbersalz (durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mittelst salpeters. Silberoxyds als ein in Wasser schwer löslicher, am Licht sich etwas schwärzender Niederschlag erhalten) die Formel AgO, $C_{11}H_3O_5$ auf. Dieselbe Säure erhielt er unter ähnlichen Umständen aus dem Rosmarinöl. Limettenöl.

Bei Behandlung des Rainfarnöls (von *Tanacetum vulgare*) mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure bildete sich in bedeutender Menge ein flüchtiger krystallinischer Körper von der Zusammensetzung des Camphers der Laurineen; schon Persoz (1) hatte auf diese Weise Campher aus dem Rainfarnöl erhalten. Rainfarnöl.

Faltin fand, wie Wöhler (2) mittheilt, dafs das Sassafrasöl bei Einwirkung von Chlorgas unter Bildung von viel Chlorwasserstoffsäure zu einer zähen Masse wird, die mit Kalkmilch neutralisirt bei der Destillation eine kleine Menge Campher giebt, welcher mit dem gewöhnlichen Campher identisch ist, aber sich ohne die Einwirkung von Chlor aus dem Oel nicht erhalten liefs. Wöhler vermuthet, dafs er aus einem in dem Sassafrasöl enthaltenen sauerstofffreien Oele entstehe, und macht darauf aufmerksam, dafs der Sassafrasbaum zu derselben Familie (den Laurineen) wie der japanische Campherbaum gehört. Sassafrasöl.

Nach Untersuchungen von A. Lallemand (3), die nur auszugsweise bekannt geworden sind, besteht das Thymianöl aus einem als *Thymol* bezeichneten sauerstoffhaltigen und einem als *Thymen* bezeichneten sauerstofffreien Körper. — Das *Thymol* beträgt etwa die Hälfte des Thymianöls; es Thymianöl.

(1) Compt. rend. VIII, 433; Berzelius' Jahresber. XXIII, 408. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 376. — (3) Compt. rend. XXXVII, 498; Instit. 1853, 335; J. pharm. [3] XXIV, 274; J. pr. Chem. LX, 431; Pharm. Centr. 1853, 755.

Thymianöl. krystallisirt bei längerem Stehen des Oels in kleiner Menge in schiefen rhombischen Prismen heraus; aus seiner alkoholischen Auflösung scheidet es sich in Tafeln ab; es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfefferartig, schmilzt bei 44° und bleibt nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig, destillirt ohne Zersetzung bei 230° über, löst sich reichlich in Alkohol und in Aether, wenig in Wasser, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; seine Formel ist, 4 Volumen Dampf entsprechend, $C_{20}H_{14}O_2$. Es reagirt neutral gegen Lackmuspapier. Es löst sich bei gelinder Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure, und die Lösung wird beim Erkalten zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse, welche beim Sättigen mit kohlens. Bleioxyd oder kohlens. Baryt lösliche krystallisirbare Salze giebt; diese Salze haben die Zusammensetzung $RO, C_{20}H_{13}S_2O_7$. Das Chlor wirkt schon bei diffusem Lichte auf das Thymol ein; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und nach beendigter Einwirkung bleibt eine zähe, gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit $C_{20}H_8Cl_6O_2$. Das Thymol bildet mit Kali und mit Natron Verbindungen, und dies giebt ein Hülfsmittel ab, dasselbe aus dem Thymianöl vollständiger abzuscheiden. Doveri (1) hatte beobachtet, dafs bei der Destillation des Thymianöls ein Theil bei 175 bis 180°, ein anderer bei 225 bis 235° vorzugsweise übergeht. Der letztere besteht nach Lallemand fast nur aus Thymol. Das zwischen 185 und 225° Uebergehende enthält noch mehr als ein Drittheil seines Gewichts an Thymol, welches sich gewinnen läfst durch Schütteln des Destillats mit concentrirter Natronlösung, Abgiefsen des sich nicht lösenden Theils des Oels, Verdünnen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser und Abscheiden des Thymols mittelst Salzsäure. In derselben Weise läfst sich auch aus dem flüchtigsten Theil des Thymianöls Thymol darstellen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 721.

Durch wiederholte Destillation dieses Theils über Aetzkali erhält man sauerstofffreies *Thymen*, welches mit dem Terpentinöl gleiche Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte besitzt, angenehm nach Thymian riecht, bei 165° siedet, die Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht, und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet.

Berthelot (1) hat Untersuchungen über die verschiedenen Arten von Terpentinöl ausgeführt, welche ihn zu dem Resultat leiteten, dafs das durch denselben Baum gebildete Terpentinöl oft ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, die sich namentlich in optischer Beziehung von einander unterscheiden, und dafs das Terpentinöl auch je nach der Baum-Art, durch welche es gebildet wurde, Verschiedenheiten zeigt. Er wendete besondere Vorsichtsmafsregeln an, Oel zu untersuchen, welches nicht etwa schon bei der Darstellung verändernden Einflüssen durch die Einwirkung der Hitze oder der im Terpentin enthaltenen Säuren unterworfen gewesen sei. Terpentinöl.

Französisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von *Pinus maritima* gewonnen. Berthelot neutralisirte die im Terpentin, wie er aus dem Baum ausgeflossen war, enthaltenen Säuren durch Mengen mit kohlens. Kali und kohlens. Kalk, und destillirte dann aus dem Terpentin im leeren Raume das darin enthaltene flüchtige Oel ab; das bei 80 bis 100° und das bei 100 bis 180° Uebergegangene wurden besonders untersucht. — Bei 80 bis 100° ging ein Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und dem spec. Gew. 0,864 bei 16° über, welches nur aus Einer Substanz zu bestehen schien und die Polarisationsebene des Lichts stark nach links ablenkte. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bildete sich aufser einer festen Verbindung auch eine flüssige; die Bildung dieser zwei Verbindungen schreibt

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 5; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 425; Instit. 1853, 82; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 342; J. pr. Chem. LIX, 137; Pharm. Centr. 1853, 529.

Terpentinöl. Berthelot hier nicht auf Rechnung zweier in dem flüchtigen Oel präexistirenden Kohlenwasserstoffe, sondern erklärt sie dadurch, dafs der einzige hier vorhanden gewesene Kohlenwasserstoff durch den Chlorwasserstoff im Augenblick der Verbindung theilweise isomerisch umgewandelt worden sei; er stützt seine Erklärung darauf, dafs bei verschiedenen Temperaturen die beiden Chlorwasserstoffverbindungen in wechselnden Verhältnissen gebildet werden, die feste von — 30 bis + 30° in zunehmender, von + 30 bis 100° in abnehmender Menge. — Das bei 100 bis 180° Uebergegangene enthielt neben sauerstoffhaltigen Verbindungen einen bei der Rectification im luftleeren Raume zuerst übergehenden Kohlenwasserstoff, von ungefähr demselben Siedepunkt wie der im flüchtigeren Destillat gefundene, welcher aber doch von Berthelot als ein mit dem letzteren nur isomerer betrachtet wird, weil die festen Chlorwasserstoffverbindungen beider die Polarisationsebene des Lichts etwas verschieden stark nach links drehen.

Berthelot betrachtet hiernach zwei isomere Kohlenwasserstoffe als im Terpentin von der Bildung desselben an existirend. Das Terpentinöl des Handels, welches bei der Darstellung umwandelnden Einflüssen ausgesetzt war, ist ein noch complicirteres Gemenge. Bei noch so oft wiederholter fractionirter Destillation desselben fand Berthelot, dafs sich nie ein Destillat erhalten liefs, das nicht bei wiederholter fractionirter Destillation Destillate von verschiedenen Eigenschaften gegeben hätte; bei der wiederholten Behandlung des Terpentinöls des Handels durch Lösungsmittel, die in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge angewendet wurden, ergab sich dasselbe Resultat. Auch bei der Umwandlung des Terpentinöls des Handels in feste Chlorwasserstoffverbindung zeigten die verschiedenen Portionen der letzteren, die nach einander aus einer Lösung in einem Gemenge von Alkohol und Aether herauskrystallisirten, verschiedenes optisches Drehungsvermögen. — Aufser den im französischen Terpentinöl

vorwaltenden, gegen 160° siedenden, optisch-linksdrehenden Terpentinöl. Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{16}$, welche s. g. Terpentinölhydrat und feste Chlorwasserstoffverbindungen bilden können, sind aber nach Berthelot darin auch optisch-rechtsdrehende, erst gegen 250° hin siedende isomere Kohlenwasserstoffe in geringer Menge enthalten, welche die erwähnten Verbindungen zu bilden unfähig sind.

Das *englische Terpentinöl* wird meistens aus dem Terpentin von *Pinus australis* dargestellt. Als solches Terpentin im leeren Raume bei 100° der Destillation unterworfen wurde, zeigte das Destillat stets die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und Drehung der Polarisationsebene nach rechts, aber das später Uebergehende besafs ein etwas schwächeres Drehungsvermögen, als das zuerst Uebergehende. Auch die feste Chlorwasserstoffverbindung des Destillats drehte die Polarisationsebene nach rechts. — Das im Handel vorkommende englische Terpentinöl ist noch zusammengesetzter und giebt feste Chlorwasserstoffverbindungen von sehr wechselndem, doch stets nach rechts gerichtetem optischem Drehungsvermögen.

Das aus den Schalen der Früchte von *Citrus medica* durch Auspressen in der Kälte dargestellte *Citronenöl* gab bei der Destillation im luftleeren Raume gegen 55° ein Destillat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und dem spec. Gew. 0,8514 bei 15°, dann gegen 80° ein Destillat von 0,8506 spec. Gew. bei 15°, welches etwa 3 pC. Sauerstoff enthielt; ersteres drehte die Polarisationsebene weniger stark nach rechts, als letzteres; beide Destillate gaben mit Chlorwasserstoff optisch-unwirksame Verbindungen. Aus dem Destillationsrückstande schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die erst über 100° schmolzen, flüchtig waren, sich in Wasser sehr wenig zu schillernder Flüssigkeit, in heifsem Alkohol wenig zu einer beim Erkalten gallertartig werdenden Lösung lösten, und 58,0 pC. Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 34,5 Sauerstoff enthielten.

Terpentinöl.

Berthelot theilt endlich noch mit, dafs die verschiedenen Arten des flüchtigen Oels $C_{20}H_{16}$ s. g. Terpentinölhydrate geben, die nur als isomere, nicht als identische Verbindungen zu betrachten seien, wie aus ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser hervorgehe. Doch ergaben seine Versuche nur geringe Unterschiede in der Löslichkeit.

Nach C. G. Williams (1) lassen sich einzelne flüchtige Oele von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ mittelst der durch Schönbein (2) entdeckten Eigenschaft, Sauerstoff zur Oxydation von Schwefelmetallen zu disponiren, von einander unterscheiden; lasse man einen Tropfen Terpentinöl auf einem mit Schwefelblei imprägnirten Papier in der Wärme verdampfen, so trete Entfärbung ein, bei der Anwendung von Citronenöl aber nicht. Später theilte Williams mit (3), dafs Citronenöl durch längeren Einflufs der Luft gleichfalls das Vermögen erlange, die durch Schwefelblei bewirkte Färbung zu zerstören, doch in geringerem Grade als Terpentinöl. — Durch Versuche, wieviel Brom man solchen ätherischen Oelen bei Gegenwart von Wasser zusetzen könne, bis die Farbe des ersteren beim Schütteln nicht mehr verschwindet, kam Williams (4) zu dem Resultat, es wirke hierbei auf 1 Aeq. Br eine durch C_5H_4 ausgedrückte Menge Terpentinöl oder eines der damit isomeren Oele ein.

Berthelot (5) untersuchte auch die Einwirkung der Hitze auf das Terpentinöl. — Bei längerem (bis 60stündigem) Kochen des Terpentinöls unter dem gewöhnlichen Druck, wobei das sich Verflüchtigende condensirt und zurückgeleitet wurde und ein schwacher Strom von Kohlensäure anhaltend durch die Flüssigkeit strich, wurde das

(1) Phil. Mag. [4] V, 536; J. pr. Chem. LIX, 504; J. pharm. [3] XXIV, 133. — (2) Jahresber. f. 1851, 298. — (3) Chem. Gaz. 1853, 381. — (4) Chem. Gaz. 1853, 365; J. pr. Chem. LXI, 18; Pharm. Centr. 1854, 170. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 5; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 428; Instit. 1853, 83; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 347; J. pr. Chem. LIX, 141; Pharm. Centr. 1853, 531.

Terpentinöl in seinen Eigenschaften nicht geändert. — In Terpentinöl. Glasröhren eingeschmolzen über 250° erhitzt, nimmt es hingegen ein gröfseres spec. Gewicht an und sein optisches Drehungsvermögen ändert sich (dies zeigt sich namentlich beim englischen Terpentinöl, welches die Polarisationsebene vor dem Erhitzen nach rechts, nach dem Erhitzen nach links dreht). Die Umwandlung ist bei längerer und stärkerer Erhitzung vollständiger, unter denselben Umständen aber bei verschiedenen Arten Oel ungleich eintretend (Terpentinöl wird bei 300° rasch umgewandelt, bei Citronenöl tritt die Umwandlung erst über 300° ein). Die Umwandlung beruht auf der Bildung isomerer Substanzen und geht ohne Absorption oder Entwickelung von Gas vor sich. Das umgewandelte Oel zeigt eine gröfsere Neigung, Sauerstoff zu absorbiren, als das ursprüngliche. Es besteht aus einem Gemenge polymerer Substanzen von höherem, bis zu 360° steigendem Siedepunkt, und einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff von nahezu unverändertem Siedepunkt, welchen Berthelot als *Isoterebenthen* bezeichnet. Dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von englischem Terpentinöl auf 300°, Abdestilliren des unter 250° Uebergehenden, Rectificiren des Destillats und Sammeln des bei 176 bis 178° Uebergehenden dargestellt, ist das Isoterebenthen eine leichtbewegliche, nach alten Citronenschalen riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und dem spec. Gew. 0,8432 bei 22°, welche die Polarisationsebene nach links ablenkt (doch schwächer, als das französische Terpentinöl) und s. g. Terpentinölhydrat und zwei krystallisirbare Chlorwasserstoffverbindungen $C_{20}H_{16}$, HCl und $C_{20}H_{16}$, 2 HCl bilden kann, auch durch Säuren in derselben Art wie das gewöhnliche Terpentinöl modificirt wird (1). — Wird die Flüssigkeit, aus welcher das Isoterebenthen abdestillirt wurde, weiter bis über 360° erhitzt, so bleibt ein als *Metaterebenthen* bezeichneter Rückstand, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 622.

Terpentinöl. um so gröſserer Menge, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt worden war. Das Metaterebenthen ist gelblich und zähflüssig, riecht namentlich beim Erwärmen stark und unangenehm, hat bei 20° 0,913 spec. Gew., verflüchtigt sich über 360° ohne bemerkbare Zersetzung; es dreht die Polarisationsebene schwach nach links, absorbirt reichlich Sauerstoff, unter Annahme der Consistenz des Colophoniums, und absorbirt 17,7 pC. Chlorwasserstoffgas.

Asphaltöl. Völckel (1) untersuchte das Oel, welches durch Destillation aus dem Asphaltstein des Travers-Thals im Canton Neuenburg erhalten wird. Wasserfreier Weingeist färbt sich in Berührung mit diesem Asphaltstein nur schwach gelb; Aether hingegen löst das darin enthaltene Harz leicht mit brauner Farbe auf und hinterläſst pulverförmigen, nur schwach gefärbten kohlens. Kalk. Das in Aether lösliche Harz hält Völckel für identisch mit Boussingault's Asphalten (2). — Das durch Destillation des Asphaltsteins in eisernen Cylindern erhaltene flüchtige Oel roch nach s. g. Mineraltheer, war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, brannte mit stark leuchtender ruſsender Flamme; es war braungelb und ging auch bei der Destillation für sich oder mit Wasser oder mit Kalilauge oder über festes Aetzkali gelblich gefärbt über. Das mit concentrirter Kalilösung geschüttelte, mit Wasser destillirte und über Chlorcalcium entwässerte Oel begann bei 90° zu kochen, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 120° und dann destillirte der gröſsere Theil bis 200°, der kleinere zwischen 200 und 250° über, wo eine geringe Menge dickflüssigen, stark gefärbten Oels rückständig blieb. Das bei 90 bis 200° Uebergegangene ergab 0,817 spec. Gew. bei 15° und 87,4 pC. Kohlenstoff und 11,7 pC. Wasserstoff, das bei 200 bis 250° Uebergegangene ergab 0,868 spec. Gew. bei 15° und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 139; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 366. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXIV, 141; Berzelius' Jahresber. XVII, 315.

87,6 pC. Kohlenstoff und 11,6 pC. Wasserstoff; Völckel vergleicht es dem von Döpping (1) untersuchten Bernsteinöl. Concentrirte Schwefelsäure löste unter Erwärmen und Röthung einen Theil des Asphaltöls; derjenige Theil, auf welchen Schwefelsäure nicht einwirkte, war nach Behandlung mit Kali und Destilliren mit Wasser farblos, angenehm riechend und zeigte einen von 90 bis 250° steigenden Siedepunkt, während das spec. Gew. des Uebergehenden von 0,784 bis 0,867 bei 15° stieg; die Zusammensetzung desselben aber stets der Formel C_6H_5 nahezu entsprach, welche Völckel auch für den durch Schwefelsäure unverändert bleibenden Theil des Bernsteinöls und für Boussingault's Petrolen annimmt. Asphaltöl.

Magnus (2) untersuchte die Bildung von Theer aus ölbildendem Gase. Oelbildendes Gas, auch ganz reines und namentlich sauerstofffreies, zersetzt sich bei der Rothglühhitze unter Ausscheidung von Theer; bei verschiedenen Versuchen blieben 84,4 bis 93,6, im Mittel 89,7 Volumprocente des angewendeten ölbildenden Gases an gasförmigem Rückstand, welcher gröſstentheils Sumpfgas neben etwas unzersetztem ölbildendem Gas, Theerdämpfen und Wasserstoffgas in wechselnden Verhältnissen enthielt. Bei der Weiſsglühhitze wird das ölbildende Gas zu dem doppelten Volum an Wasserstoffgas, unter Ausscheidung des Kohlenstoffs. Sumpfgas widersteht noch der Temperatur, bei welcher das schwerschmelzbarste böhmische Glas erweicht, ohne zersetzt zu werden; bei der Weiſsglühhitze zerfällt es zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas. Die Hitze wirkt also auf ölbildendes Gas in der Art ein, daſs es bei Rothglühhitze zu Sumpfgas und Theer wird, welche beide Zersetzungsproducte bei der Weiſsglühhitze zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerfallen. — Der aus dem ölbildenden Bildung von Theer u. a. aus ölbildendem Gase.

(1) Ann. Ch. Pharm. LIV, 239; Berzelius' Jahresber. XXVI, 807. — (2) Pogg. Ann. XC, 1; Phil. Mag. [3] VI, 420; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 446; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 349; J. pr. Chem. LX, 86; Pharm. Centr. 1853, 597; Instit. 1853, 416.

Bildung von Theer u. a. aus ölbildendem Gase.

Gas erhaltene Theer war bald heller, bald dunkler, und hinterliefs bei der Destillation stets etwas Kohle. Er ergab 92,5 bis 94,1 pC. Kohlenstoff und 6,1 bis 6,8 pC. Wasserstoff, besafs also nahezu die Zusammensetzung des Naphtalins, welchem er auch im Geruch ähnlich war, und von welchem sich im Theer bisweilen, namentlich nach dem Verdunsten des flüchtigeren Theils, Krystalle fanden. Dieser Theer läfst sich somit als eine Mischung verschiedener, mit dem Naphtalin isomerer Kohlenwasserstoffe betrachten. Unter der Annahme, dafs 8 Vol. ölbildendes Gas zu 6 Vol. Sumpfgas und 1 Vol. Naphtalindampf zerfallen, entstehen aus 100 Vol. ölbildendem Gas 75 Vol. Sumpfgas; die Menge des bei der Zersetzung des ölbildenden Gases bleibenden gasförmigen Rückstands hatten die oben erwähnten Versuche gröfser ergeben, aber bei ihnen war nicht alles ölbildende Gas zersetzt worden und ein Theil des Theers hatte sich zu Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerlegt. — Magnus betrachtet den bei der Fabrikation des Steinkohlengases stets auftretenden Theer als in zweierlei Art gebildet: aus der Zersetzung des ölbildenden Gases entstandenen, welcher vorzugsweise Naphtalin liefert, und aus der Substanz der Kohle unmittelbar gebildeten, welcher stickstoffhaltig ist und das Anilin, Leucolin u. a. liefert.

Farbstoffe. Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Schunck (1) hat seine Untersuchungen über das *Rubian*, welchen Körper er als den Ausgangspunkt für die Bildung der Krapp-Farbstoffe betrachtet (2), fortgesetzt.

(1) Phil. Trans. f. 1853, I, 67; Phil. Mag. [4] V, 410. 495; J. pr. Chem. LIX, 453; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 344; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] IV, 472; Chem. Gaz. 1852, 436; Instit. 1853, 69. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 533 ff. Vermuthungen über die Beziehungen, welche die von Schunck in dieser früheren Untersuchung und die von Rochleder (vgl. daselbst, 543 ff.) aus dem Krapp erhaltenen Substanzen unter sich zeigen mögen, und über die wahrscheinlichsten Formeln für dieselben, theilte (1852) Laurent mit (Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 322); Schunck (Phil. Mag. [4] VI, 187; J. pr. Chem. LXI, 65) entwickelte die Gründe, wefshalb er Laurent's Betrachtungsweise verwirft.

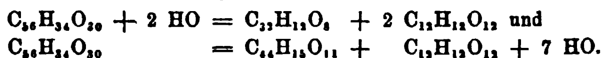
Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Hinsichtlich der Einwirkung der Alkalien und der alkalischen Erden auf Rubian fand Schunck, dafs es nur durch die fixen Alkalien zersetzt wird; Ammoniak verändert die gelbe Farbe der wässerigen Lösung in Blutroth, ohne indefs selbst beim Kochen das Rubian zu zersetzen. — Rubianlösung wird auf Zusatz von Aetznatron blutroth, beim Kochen durch Bildung von Alizarin purpurroth; bei längerem Kochen scheidet sich, in dem Mafse als die Flüssigkeit concentrirter wird, ein dunkel-purpurfarbiges Pulver ab, welches hauptsächlich aus einer Verbindung von Alizarin und Natron besteht. Nach längerem Kochen mit hinreichend viel Natron ist das Rubian vollständig zersetzt, und die Flüssigkeit entfärbt sich nun beim Uebersättigen mit Schwefelsäure fast vollständig, unter Ausscheidung orangefarbiger Flocken, welche hauptsächlich die schon früher beschriebenen Substanzen *Alizarin*, *Rubiretin*, *Verantin* und eine neue als *Rubiadin* bezeichnete Substanz enthalten. Zur Trennung dieser Körper befolgt Schunck im Wesentlichen dasselbe Verfahren, das er zur Scheidung der Zersetzungsproducte des Rubians durch Säuren angewendet hatte (1); wir theilen defshalb nur bezüglich der Isolirung des Rubiadins mit, dafs Schunck zu diesem Zweck die alkoholische Lösung der orangefarbigen Flocken (2) mit essigs. Thonerde fällt, das Filtrat mit Schwefelsäure und vielem Wasser versetzt, den entstehenden gelben flockigen Niederschlag in siedendem Alkohol löst, die Lösung mit essigs. Bleioxyd fällt, die von diesem Niederschlag abfiltrirte, noch gelb gefärbte alkoholische Flüssigkeit, welche das Ru-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 537 ff. — (2) Es bleibt bei der Behandlung derselben mit siedendem Alkohol meist ein dunkelbrauner flockiger Körper ungelöst, welchen Schunck als mit der von Mulder durch Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker dargestellten Ulminsäure identisch betrachtet; Schunck glaubt, dafs derselbe sich durch die Einwirkung des Aetznatrons auf die zuckerartige Substanz bilde, welche bei der Zersetzung des Rubians durch Alkalien entsteht und in der von den orangefarbigen Flocken abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

biadin enthält, mit Wasser fällt, den gelben Niederschlag in der gerade nöthigen Menge siedenden Alkohols löst, der siedenden Lösung Bleioxydhydrat zusetzt und die siedend heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten läfst, wo sich das *Rubiadin* in kleinen gelben Nadeln ausscheidet. Das Rubiadin gleicht sehr dem Rubianin (1); bei geringer Verunreinigung krystallisirt es nicht, sondern scheidet sich in körnigen Massen oder als gelbes amorphes Pulver aus. Rasch erhitzt schmilzt es und brennt es mit Flamme; bei vorsichtigem Erhitzen kann es fast vollständig zu glänzenden gelben und orangefarbigen glimmerartigen Blättchen sublimirt werden. Es löst sich nicht in Wasser, in Alkohol reichlicher als Rubianin, in kalter concentrirter Schwefelsäure unzersetzt mit gelber Färbung (beim Kochen tritt Bräunung und Entwickelung von etwas schwefliger Säure ein und Wasser fällt nun einen gelblich-braunen Niederschlag); durch kochende Salpetersäure wird es unter Zersetzung gelöst; gegen Alkalien verhält es sich ähnlich wie Rubianin. Eine siedende Lösung von Eisenchlorid wirkt auf Rubiadin nicht wesentlich ein. Alkoholische Rubiadinlösung giebt mit essigs. Bleioxyd keine Fällung, mit essigs. Kupferoxyd, ohne ganz entfärbt zu werden, bald einen dunklen, bräunlichrothen Niederschlag; die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum erst nach einiger Zeit einen schwachen dunkelrothen, mit Chlorcalcium sogleich einen starken hellrothen Niederschlag. Schunck schwankt hinsichtlich der Zusammensetzung des Rubiadins zwischen den Formeln $C_{32}H_{12}O_8$ und $C_{44}H_{15}O_{11}$, und demgemäfs auch für die Bildung von Rubiadin und Zucker aus dem Rubian $C_{56}H_{34}O_{30}$ zwischen den Gleichungen



$$C_{56}H_{34}O_{30} + 2\,HO = C_{32}H_{12}O_8 + 2\,C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und}$$
$$C_{56}H_{34}O_{30} = C_{44}H_{15}O_{11} + C_{12}H_{12}O_{12} + 7\,HO.$$

Durch Kochen mit Baryt wird das Rubian in derselben Weise, wie durch Natron, doch langsamer, zersetzt. Schunck

(1) Jahresber. f. 1851, 538. 541.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

betrachtet überhaupt die Zersetzung des Rubians durch Alkalien als mit der durch Säuren übereinstimmend, mit dem einzigen Unterschiede, daſs im ersteren Falle neben den andern Zersetzungsproducten auch noch Rubiadin, im letzteren aber an dessen Stelle Rubianin gebildet werde.

Schunck untersuchte ferner die Einwirkung von Fermenten auf Rubian, da schon früher vermuthet worden war (1), der Farbstoff der Krappwurzel möge sich durch eine Art Gährung bilden. Zur Darstellung der in der Krappwurzel enthaltenen, als Ferment wirkenden Substanz zieht Schunck den Krapp mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder besser von etwa 38° (durch Uebergieſsen von je 1 Pfund Krapp mit etwa 4 engl. Quart destillirten Wassers) aus, mischt den wässerigen Auszug sofort mit dem gleichen Volum Alkohol und wascht die sich ausscheidenden röthlich-braunen Flocken mit Alkohol aus; man erhält so eine dunkle röthlich-braune, wie coagulirtes Caseïn anzufühlende Masse, welche in hohem Grade das Vermögen besitzt, das Rubian zu zersetzen (2). Eine damit versetzte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 780. — (2) Schunck betrachtet das in der Krappwurzel enthaltene Ferment als eine eigenthümliche Substanz und bezeichnet es als *Erythrozym*. (Faulendes Eiweiſs, Caseïn, Leim oder Hefe wirkten auf das Rubian nicht wesentlich ein; Emulsinlösung bildete bei längerer Einwirkung etwas Alizarin; die eiweiſsartige Substanz aus der Wurzel von *Helianthus tuberosus* wirkte nur wenig ein.) Das wie oben angegeben mittelst Alkohol gefällte Erythrozym wird beim Trocknen zu harten, fast schwarzen Klumpen; es zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung eines Geruchs nach gebranntem Horn und Hinterlassung von viel kohlens. Kalk. Es quillt in Wasser auf und suspendirt sich darin ohne eigentliche Lösung; beim Kochen, Zusatz von Alkohol oder verschiedener Salze scheidet es sich in schmutzig-rothen Flocken ab. Schunck betrachtet es als eine wahre Verbindung einer organischen Substanz mit Kalk, $C_{34}H_{34}N_2O_{40} + 4\ CaO$ (bei 100° getrocknet). Säuren entziehen ihm Kalk, unter Hinterlassung gelblichbrauner Flocken, die in Wasser weniger aufquellen und sich in caustischen Alkalien mit blasser Purpurfarbe lösen. Bei längerem Stehen der wässerigen Emulsion in der Wärme zersetzt es sich, anfangs unter Steigerung, später unter Schwächung seines Vermögens, auf Rubian einzuwirken.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Rubianlösung wird in wenigen Stunden zu einer hellbraunen geschmacklosen und in kaltem Wasser unlöslichen Gallerte (ohne Gasentwickelung und ohne dafs der Zutritt der atmosphärischen Luft nothwendig wäre; die Neutralität bleibt ungeändert); die als Ferment dienende Substanz quillt dabei auf und vertheilt sich in der Rubianlösung, ohne wirklich gelöst zu werden. Nach vollständiger Zersetzung des Rubians wird kaltes Wasser durch die Gallerte nicht mehr gelb gefärbt; die ausgewaschene Gallerte (1) enthält neben dem angewendeten Ferment *Alizarin*, *Verantin*, *Rubiretin*, eine dem Rubiacin ähnliche und als *Rubiafin* bezeichnete Substanz, eine dem Rubiadin und Rubianin ähnliche und als *Rubiagin* bezeichnete Substanz, und einen als *Rubiadipin* benannten Körper (2). — Zur Trennung dieser Substanzen wird das Gemenge mit siedendem Alkohol behandelt und das röthlichgelbe Filtrat mit essigs. Thonerde gefällt, wo sich Alizarin, Verantin und Rubiafin mit Thonerde verbunden als gelblich-rother Niederschlag ausscheiden, bei dessen Behandlung mit siedender Salzsäure orangefarbene Flocken (*F*) ungelöst bleiben. Die vom Thonerdeniederschlag abfiltrirte dunkel-bräunlichrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure und vielem Wasser ein gelbes, mit siedendem Wasser auszuwaschendes Pulver aus, dessen Lösung in siedendem Alkohol mit überschüssigem einfach-essigs. Bleioxyd einen dunkel-purpurfarbigen Niederschlag (*N*) giebt; aus der davon siedendheifs abfiltrirten dunkelgelben Flüssigkeit fällt ein Zusatz von vielem Wasser einen orangefarbenen Niederschlag, welcher nach dem Kochen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser an siedenden Alkohol Rubiagin und Rubiadipin abgiebt (zur Trennung dieser beiden Substanzen wird aus dem Abdampf-

(1) Die von den unlöslichen Theilen der Gallerte getrennte Flüssigkeit enthält nach Schunck beträchtliche Mengen einer zuckerartigen Substanz. — (2) Dieselben Zersetzungsproducte bilden sich nach Schunck auch, wenn der Auszug von Krapp mit kaltem oder lauem Wasser stehen gelassen wird, bis sich ein Coagulum in ihm gebildet hat.

rückstand das Rubiadipin mittelst kalten Alkohols ausgezogen, das hierbei ungelöst bleibende Rubiagin durch eine kleine Menge warmen Alkohols vom Rubiadipin vollständig befreit und dann aus der Lösung in siedendem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten derselben krystallisiren gelassen). Der Niederschlag *N*, welcher Verbindungen von Rubiretin, Alizarin, Verantin und Rubiafin mit Bleioxyd enthält, wird mittelst kochender Salzsäure zersetzt; die ungelöst bleibenden gelben Flocken geben nach dem Auswaschen mit Wasser an kalten Alkohol vorzugsweise Rubiretin ab, der Rückstand wird mit den Flocken *F* vereinigt. Aus der Lösung dieses Gemenges in siedendem Alkohol fällt essigs. Kupferoxyd Verantin, Rubiafin und einen Theil des Alizarins in Verbindung mit Kupferoxyd als schmutzigpurpurfarbigen Niederschlag; nach dem Zersetzen desselben mit Salzsäure werden die ungelöst bleibenden rothen Flocken in siedendem Alkohol gelöst, die siedende Lösung mit Zinnoxydulhydrat versetzt, die entstehende hellbraune Zinnverbindung mit kalter Salzsäure behandelt, das ungelöst bleibende röthlich-braune Pulver mit Wasser ausgewaschen und mit siedendem Alkohol ausgezogen, wo ein dunkelbrauner Körper (1) ungelöst bleibt, während Verantin und Alizarin in Lösung gehen, deren ersteres sich beim Erkalten der siedendheifs filtrirten Flüssigkeit theilweise als braunes Pulver abscheidet; aus der von der Zinnverbindung siedendheifs abfiltrirten hellgelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten das Rubiafin in glänzenden gelben Plättchen und Nadeln ab.

Hinsichtlich der früher noch nicht beschriebenen Zersetzungsproducte giebt Schunck Folgendes an. — *Rubiafin* hat ähnliche Eigenschaften wie das früher beschriebene

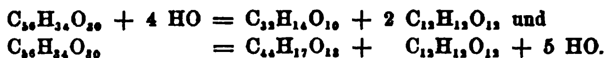
(1) Nach Schunck ist dieser braune Körper eine Verbindung von Zinnoxydul und Verantin, die sich in Ammoniak und in kohlens. Natron mit dunkelbrauner Farbe löst und durch Säuren unverändert gefällt wird, und so gereinigt (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung 4 $C_{14}H_5O_5$ + 7 SnO + 16 HO hat.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Rubiacin (1); es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden gelben Plättchen und Nadeln, und läfst sich fast vollständig zu kleinen glänzenden Nadeln sublimiren; es löst sich in siedendem Wasser nur wenig, in kochender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, in caustischen Alkalien mit röthlicher Purpurfarbe, in kohlens. Alkalien mit rother Farbe. In wässerigem salpeters. Eisenoxyd löst es sich mit bräunlicher Purpurfarbe; aus der gekochten Lösung fällt Salzsäure einen gelben Niederschlag von Rubiacinsäure (2). Seine alkoholische Lösung wird durch einfach-essigs. Bleioxyd carmoisinroth, durch essigs. Kupferoxyd orangefarben gefällt. Schunck stellt für das Rubiafin die Formel $C_{32}H_{13}O_9$ auf, und erklärt seine Bildung aus Rubian neben der von Zucker durch die Gleichung $C_{56}H_{34}O_{30} + 3\,HO = C_{32}H_{13}O_9 + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$. — *Rubiagin* scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen citrongelben rundlichen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 774. Schunck hatte damals für das *Rubiacin* die Formel $C_{31}H_9O_{10}$, für die daraus durch Eisenoxydsalze entstehende *Rubiacinsäure* die Formel $C_{31}H_8O_{16}$ angenommen. Er hat beide Substanzen jetzt nochmals untersucht, und betrachtet nun das Rubiacin als $C_{32}H_{11}O_{10}$, die Rubiacinsäure als $C_{32}H_9O_{17}$. Die Rubiacinsäure bereitete er jetzt aus der filtrirten Farbebrühe, in welcher mit Krapp gefärbt wurde, durch Zusatz von Salzsäure und Behandeln der sich abscheidenden braunen Flocken mit salpeters. Eisenoxyd, Fällen der entstehenden röthlich-braunen Lösung durch Zusatz von Säure, Lösen des gelben Niederschlags in siedendem wässerigem kohlens. Kali, Zersetzen des aus der erkaltenden Lösung auskrystallisirenden rubiacins. Kalis mittelst einer Säure. Der so erhaltenen Rubiacinsäure ist manchmal Rubiacin beigemengt; letzteres liefs sich gleichfalls aus gebrauchter Farbebrühe darstellen durch Fällen derselben mittelst Säure, Behandeln des Niederschlags mit siedendem Alkohol, Lösen des aus der entstehenden tiefgelben Lösung beim Erkalten sich abscheidenden orangefarbenen Pulvers in siedendem Alkohol, Zusatz von Zinnoxydulhydrat zu der siedenden Lösung und Heifs-Filtriren, wo sich beim Erkalten Rubiacin in hellgelben Nadeln abschied. — (2) Schunck glaubt, dafs das Rubiafin bei seiner Umwandlung zu Rubiacinsäure erst zu Rubiacin werde, und dafs die Rubiacinsäure durch desoxydirende Mittel, wie Schwefelwasserstoff, erst zu Rubiacin und dann zu Rubiafin werde.

Körnern aus, welche unter dem Mikroscop concentrisch gruppirte Krystallnadeln zeigen; selbst bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es ohne zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in siedendem Wasser, in siedendem Alkohol löslicher als Rubianin und selbst als Rubiadin; seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure; in Salpetersäure löst es sich unter Entwickelung salpetriger Säure und Bildung eines krystallisirbaren hellgelben Körpers; aus seiner Lösung in kochender Essigsäure scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Nadeln ab; durch Kochen mit Eisenchloridlösung wird es nicht wesentlich verändert. Durch Ammoniak und kohlens. Natron wird es unter rother Färbung gelöst. Die ammoniakalische Lösung hinterläſst beim Verdunsten das Rubiagin in kleinen Krystallen; sie giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium nur geringe Niederschläge. Die alkoholische Lösung giebt, wenn nicht allzu verdünnt, mit essigs. Bleioxyd und mit essigs. Kupferoxyd erst nach einiger Zeit orangefarbene Niederschläge. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Rubiagins schwankt Schunck zwischen den Formeln $C_{32}H_{14}O_{10}$ und $C_{44}H_{17}O_{13}$ (die Bleiverbindung, bei 100° getrocknet, wäre $C_{32}H_{14}O_{10}$, 3 PbO oder $C_{44}H_{17}O_{13}$, 4 PbO), und für die Erklärung, wie es neben Zucker sich aus Rubian bildet, zwischen den Gleichungen



$$C_{56}H_{34}O_{30} + 4\ HO = C_{32}H_{14}O_{10} + 2\ C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und}$$
$$C_{56}H_{34}O_{30} = C_{44}H_{17}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 5\ HO.$$

Rubiadipin, welches sich stets bei der Gährung des Rubians bildet, gleicht dem Rubiretin, bleibt aber auch nach längerem Erhitzen weich und zähe. Es hat das Ansehen eines bräunlich-gelben Fetts, schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wird durch siedende Salpetersäure nicht wesentlich angegriffen, durch heiſse Schwefelsäure verkohlt. Es wird in siedendem Wasser zu aufschwimmenden Tropfen; in caustischen Alkalien löst es sich mit blutrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum nur wenig gefällt; die alkoholische Lösung giebt mit essigs.

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

Bleioxyd einen blassen röthlich-braunen, im Ueberschufs des Fällungsmittels in der Hitze löslichen Niederschlag, durch essigs. Kupferoxyd wird sie nicht gefällt. Für die bei 100° getrocknete Bleiverbindung fand Schunck die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{30}H_{24}O_5$, PbO, bemerkt indefs, dafs sich nach dieser Formel für das Rubiadipin die Bildung desselben aus Rubian nicht erklären lasse.

Schunck betrachtet die Zersetzung des Rubians durch Ferment als mit der durch Säuren oder durch Alkalien im Wesentlichen übereinstimmend. In allen drei Fällen werde das Rubian gleichzeitig in dreierlei Weise zersetzt: ein Theil werde unter Verlust von Wasser zu Alizarin; ein zweiter Theil gebe unter Verlust von Wasser Rubiretin und Verantin nach gleichen Aequivalenten; ein dritter Theil gebe unter Aufnahme von Wasser bei Einwirkung von Ferment Rubiafin und Rubiagin, bei Einwirkung von Säuren Rubianin, bei Einwirkung von Alkalien Rubiadin. Stets scheine sich Alizarin in der kleinsten, Rubiretin und Verantin in etwas gröfserer, Zucker, Rubiagin und Rubiafin oder die entsprechenden Substanzen in der gröfsten Menge zu bilden. Das gewöhnliche Krappfärben beruht nach Schunck auf einer Bildung von Farbstoff durch die Einwirkung des im Krapp enthaltenen Ferments auf das Rubian. Diese Einwirkung findet nicht mehr statt, wenn das Ferment feucht auf 100° erhitzt wurde; die Anwesenheit von Schwefelsäure, arseniger Säure, essigs. Bleioxyd, Quecksilberchlorid oder Terpentinöl verlangsamte nur die Einwirkung des Ferments, und je mehr diese verzögert wurde, um so mehr Rubiretin und Verantin und um so weniger Alizarin bildete sich; die Gegenwart kleiner Mengen Alkalien schien die entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen. — Schunck beharrt bei seiner Ansicht, dafs die färbende Wirkung des Krapps lediglich auf dem Alizarin beruhe, und dafs die von anderen Chemikern noch weiter angenommenen Farbstoffe nur unreines Alizarin seien; er sucht namentlich darzuthun, dafs die als Purpurin, Krapp-Purpur

Farbstoffe aus der Krappwurzel.

oder Oxylizarinsäure bezeichnete Substanz ein Gemenge von Alizarin und Verantin sei. —

Auch diese letztere Behauptung hatte Schunck schon früher (1) aufgestellt. In Beziehung darauf und auf Schunck's Angabe (2), ein Gemenge von Alizarin und Verantin lasse sich mittelst essigs. Kupferoxydes zerlegen, theilte Debus (3) mit, dafs bei der Fällung einer alkoholischen Lösung von ihm dargestellter Oxylizarinsäure mit alkoholischem essigs. Kupferoxyd aller Farbstoff niedergeschlagen wurde, und aus dem Niederschlag sich wieder unveränderte Oxylizarinsäure krystallisirt darstellen liefs.

Farbstoff der s. g. chinesischen Gelbbeeren.

W. Stein (4) untersuchte ein neues, angeblich aus China stammendes Farbematerial, welches unter der Bezeichnung „chinesische Gelbbeeren" eingeführt war, in der That aber ein Gemenge holziger Theile und unaufgeschlossener Blüthen, wahrscheinlich von einer strauchartigen Papilionacee (5), ist. Den darin enthaltenen, am besten durch siedenden 80procentigen Weingeist ausziehbaren gelben Farbstoff erkannte Stein als *Rutinsäure;* die bei 100° getrocknete reine Säure ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8$ (lufttrocken enthielt sie noch 1 HO), nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure $C_{12}H_7O_7$. — Auch Kurrer (6) untersuchte die s. g. chinesischen Gelbbeeren (welche er als *Natalkörner* bezeichnet), doch vorzugsweise aus dem technischen Gesichtspunkte; nach seinen Versuchen stehen sie zum Unifärben baumwollener Gewebe der viel wohlfeileren Quercitronrinde nach, wogegen in der Uniseidenfärberei mit den geeigneten Basen eine schöne, dem Waugelb ähnliche

(1) Jahresber. f. 1851, 541. — (2) Daselbst, 538 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 117; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 490. — (4) J. pr. Chem. LVIII, 399; Dingl. pol. J. CXXVIII, 362; Pharm. Centr. 1853, 193; Chem. Gaz. 1853, 221. — (5) Nach Martius (Neues Jahrb. f. Pharm. I, 241) kommt dieses Farbmaterial auch unter der Bezeichnung *Waifa* vor, und besteht es aus den unentwickelten Blüthenknospen der *Sophora japonica*. — (6) Dingl. pol. J. CXXIX, 219; Pharm. Centr. 1853, 845.

Farbe erzeugt werden kann, welche sich gegen Licht und Luft dauerhafter als Quercitrongelb erweist.

Farbstoff der s. g. chinesischen Gelbschoten.

Kurrer untersuchte auch noch ein anderes chinesisches Farbematerial, s. g. chinesische Gelbschoten. Der narbige Fruchtkern dieser Schoten besteht ganz aus eingedicktem Pflanzenfarbstoff, welcher sich in Wasser gekocht vollkommen auflöst und als gelbe Saftfarbe dienen kann, übrigens weder mit erdigen noch mit metallischen Basen auf der Baumwollenfaser eine dauerhafte Farbe bildet.

Farbstoff in der Faulbaum-Wurzelrinde.

L. A. Buchner (1) fand in der Wurzelrinde von *Rhamnus frangula* einen flüchtigen gelben Farbstoff, welchen er als *Rhamnoxanthin* bezeichnet. Zu der Reindarstellung desselben wird am besten der Abdampfrückstand des alkoholisch-ätherischen Auszugs der Wurzelrinde in ähnlicher Weise, wie sie Mohr zum Sublimiren der Benzoësäure vorgeschlagen, der Sublimation unterworfen. Man erhält so das Rhamnoxanthin als ein hellgelbes, glänzendes, krystallinisches Sublimat. Es ist geschmacklos, stickstofffrei, damit gefärbtes Papier wird am Sonnenlichte gebleicht; es löst sich nur wenig in reinem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; in Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother bis blutrother Farbe (aus letzterer Lösung fällt Wasser einen hellgelben, in Alkalien mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag). Es kommt auch in geringer Menge in der Stammesrinde und im Samen von *Rhamnus frangula* vor, auch in der Rinde und im Samen von *Rhamnus catharticus*, ist aber von den in den unreifen Beeren der letzteren Pflanze und den in den Beeren von *Rhamnus infectorius* enthaltenen Farbstoffen verschieden.

(1) Aus den Anzeigen der Bayrischen Academie d. Wissensch. XXXVI, 409 in Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 218; J. pr. Chem. LIX, 343; Pharm. Centr. 1854, 71; Instit. 1853, 340; J. pharm. [3] XXIV, 50.

J. J. Pohl (1) hat, unter Benutzung der von Anderen ermittelten specifischen Gewichte von Rohrzuckerlösungen bestimmten Gehalts, eine ausführliche Anleitung zu der Construction und dem Gebrauch von Saccharometern gegeben. Zucker.

Gladstone (2) wurde durch die Erfahrung, dafs eiserne Schiffe mit Zucker befrachtet stark angegriffen werden, veranlafst, Versuche über die Einwirkung des Zuckers auf Eisen anzustellen. Eisenstücke, in theilweise mit Rohrzuckerlösung gefüllten Flaschen befindlich, wurden an der Oberfläche der Flüssigkeit rasch angefressen, während der eingetauchte Theil lange unversehrt blieb; die Flüssigkeit enthielt Eisenoxydul, nach Gladstone in der Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, FeO, und beim Zutritt von Luft schied sich Eisenoxyd aus und der freiwerdende Zucker wirkte wiederum auf das Eisen ein. Auf Eisenoxydhydrat wirkte Zuckerlösung nicht ein. Kein anderes Metall wurde durch Zuckerlösung so leicht angegriffen, als das Eisen.

Völckel (3) hat, zur Vervollständigung seiner früheren Untersuchungen über die Producte der Destillation des Zuckers (4), die dabei sich bildenden Gase untersucht. Er fand, dafs bei langsamem Erhitzen einer nur kleinen Menge Zucker die Gasentwickelung sich erst kurz vor der Glühhitze zeigt, und zuerst fast reine Kohlensäure auftritt, welcher sich bei steigender Temperatur zunehmende Mengen brennbarer Gase, vorzugsweise Kohlenoxydgas mit weniger Kohlenwasserstoff C_2H_4, beimischen. Er knüpft an die Mittheilung der Resultate dieser Untersuchung noch eine allgemeine Betrachtung über die Zersetzung des Zuckers durch trockene Destillation. — Völckel (5) bestätigte ferner, dafs Aldehyd wirklich unter den Destillationsproducten des Zuckers, doch nur in geringer Menge, auftritt.

Völckel (6) hat auch die Producte der trockenen Destil- Holz; Destillationsproducte desselben.

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 632. — (2) Instit. 1854, 35. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 63. — (4) Jahresber. f. 1852, 651. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 303. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 66; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 68.

Holz; Destillationsproducte desselben.

lation des Holzes (speciell des Buchenholzes) untersucht, namentlich das saure wässerige Destillat, den rohen Holzessig, und den sich in der Ruhe daraus abscheidenden Holztheer. Wir können hier von seinen Mittheilungen über diesen verwickelten Gegenstand nur die einzelnen Resultate hervorheben; hinsichtlich seiner Ansichten über die Destillation des Holzes im Allgemeinen und die Entstehungsweise der verschiedenen Producte müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, hinsichtlich einzelner von ihm Behufs technischer Anwendungen gegebenen Vorschriften auf den Bericht über technische Chemie.

Der *rohe Holzessig* enthält nach Völckel in Auflösung flüchtige Substanzen (von indifferenten Holzgeist, mit dem Aceton isomere Körper, verschiedene flüchtige Oele; von basischen Ammoniak und eine geringe Menge flüchtiger organischer Basen, die von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Holzes herrühren; neben freier Essigsäure auch noch in gepaarter Verbindung enthaltene; Kreosot; endlich noch in geringer Menge eine oder mehrere flüchtige fette Säuren) und einige nicht flüchtige (Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele und namentlich des Paarlings der Essigsäure). Die nicht flüchtigen Bestandtheile bedingen die rothbraune Farbe des rohen Holzessigs. Bei dem Vermischen desselben mit Kalilösung entsteht eine bei weiterem Zusatz wieder verschwindende Trübung, und später scheidet sich ein brauner Körper aus; bei dem Zusatz der Kalilösung verschwindet der eigenthümliche Geruch des Holzessigs. Der rohe Holzessig reducirt schon in der Kälte das salpeters. Silberoxyd, mehr bei Zusatz von Ammoniak und in der Wärme. Mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt unter Trübung eine stärkere Färbung, mit einer Lösung von saurem chroms. Kali eine tiefbraune Färbung.

Bei der Destillation des rohen Holzessigs geht zuerst eine gelbliche Flüssigkeit über, s. g. roher Holzgeist (hauptsächlich essigs. Methyloxyd, Aceton, Xylit, Mesit u. a.), dann gelbliches saures Destillat (es giebt an Aether eine

geringe Menge flüchtiger Oele ab, die schwerer sind als Wasser und zu Alkalien dasselbe Verhalten zeigen wie das von Schweizer (1) aus dem rohen Holzgeist abgeschiedene Oel; nach Völckel besteht die Masse dieser Oele aus Pyroxanthogen, Kreosot, flüchtigen Oelen, die durch Alkalien zu braunen Substanzen werden, u. a.), und es bleibt zuletzt eine klare, rothbraune, sauer und schwach bitter schmeckende, syrupartige Flüssigkeit, welche Völckel als Holzessigtheer bezeichnet. Letzterer trübt sich mit Wasser und es scheidet sich eine schwarzbraune dickflüssige Substanz aus, die nach öfterem Auskochen mit Wasser (wo Essigsäure, Assamar, Kreosot u. a. entzogen werden) zu einer bei gewöhnlicher Temperatur festen spröden Masse wird, einem Gemenge eines in Aether löslichen rothbraunen Harzes und eines braunen in Alkohol löslichen Körpers. Holz; Destillationsproducte desselben.

Den dickflüssigen, zähen, dunkelbraunen Holztheer fand Völckel fast gänzlich mit dunkelbrauner Farbe in Weingeist löslich. Bei der Destillation des Holztheers gehen zuerst mit saurem Wasser gelb gefärbte Flüssigkeiten von beständig steigendem Siedepunkt über, hauptsächlich Zersetzungsproducte der Essigsäure; dann ein dickflüssiges gelb gefärbtes Oel, welches specifisch schwerer ist als Wasser und Kreosot enthält; wenn etwa die Hälfte des Theers abdestillirt ist, wird die rückständige Masse, schwarzes Pech, beim Erkalten fest. Das Pech enthält, aufser den durch stärkere Hitze daraus austreibbaren Kohlenwasserstoffen (Reichenbach's Paraffin, Laurent's Chrysen und Pyren), mehrere aus flüchtigen Oelen entstandene Harze, die theils nur in Weingeist, theils auch in Aether löslich sind, eine kleine Menge Kreosot, eine oder mehrere organische Basen (2).

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 669. — (2) Zur Ergänzung dieser und früherer (Jahresber. f. 1851, 524) Angaben theilte Völckel später (Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 331; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 77) noch Folgendes über die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers mit. Bei der Destillation desselben ging zuerst mit saurem Wasser (Holzessig) gelb-

Holz; Destillationsproducte desselben.

Unter den Destillationsproducten des Holzes untersuchte Völckel namentlich das *Kreosot* genauer. Dasselbe war aus dem eben erwähnten schweren gelben Theeröl nach Reichenbach's Verfahren gewonnen worden, nämlich durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge, Erhitzen bis zum Kochen, Ausscheiden mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasser. So erhaltenes Kreosot wurde zur weiteren Reinigung von Oelen, die das Gelbwerden desselben beim Aufbewahren bewirken, in überschüssiger concentrirter Kalilösung gelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und die sich ausscheidende kleine Menge Oel be-

gefärbtes, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oel über, dann dickflüssiges, gleichfalls gelbes Oel von gröſserem spec. Gewicht als Wasser. — Das leichte Theeröl begann schon bei 70° zu kochen. Bei 70 bis 100° ging nur wenig über, aus essigs. Methyloxyd, Aceton, Xylit, Mesit und den Zersetzungsproducten der letzteren bestehend; Benzol lieſs sich darin nicht mit Sicherheit nachweisen. Das bei 100 bis 150° Uebergegangene löste sich gröſstentheils in concentrirter Schwefelsäure und es schwamm nur eine geringe Menge Oels auf der Säure, welches nach dem Waschen und Entwässern einen von 110 bis 150° steigenden Siedepunkt zeigte und von Völckel nach seinen Analysen als aus Toluol $C_{14}H_8$ und Xylol $C_{16}H_{10}$ bestehend betrachtet wird; aus der dickflüssigen Lösung des Theeröls in der concentrirten Schwefelsäure schied Wasser eine ätherartige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die mit Wasser destillirt farblos erhalten wurde, einen von 110 bis 150° steigenden Siedepunkt zeigte, und nach Völckel's Ansicht in dem flüchtigeren Theil reines Mesityloxyd C_6H_5O, in dem weniger flüchtigen Theile damit isomere Substanzen nebst kleinen Mengen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $n\,C_3H_2$ enthielt. Das bei 150 bis 200° Uebergegangene enthielt vorzugsweise Oele von der Zusammensetzung $n\,C_3H_2$, die bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure gröſstentheils ungelöst blieben; die aus der Lösung in Schwefelsäure abgeschiedene Flüssigkeit zeigte 0,880 spec. Gew. bei 15°, destillirte zwischen 150 und 175° über und besaſs annähernd die Zusammensetzung des Mesityloxyds C_6H_5O (Völckel glaubt, daſs darin auſser einer kleinen Menge der Kohlenwasserstoffe nC_3H_2 auch etwas Kapnomor [vgl. S. 541] enthalten gewesen sei). — Hinsichtlich des schweren Theeröls fügt Völckel seiner oben besprochenen Untersuchung Nichts hinzu; auch bei diesen neueren Versuchen konnte er die von Reichenbach als Picamar, Pittakall und Cedriret bezeichneten Substanzen nach dem von diesem angegebenen Verfahren nicht auffinden.

seitigt, die klare Lösung längere Zeit in einer Destillirblase gekocht, wo mit dem Wasser ein farbloses Oel (1) von fast dem gleichen spec. Gew. überging, und das Kochen fortgesetzt, bis das milchig übergehende, auch Kreosot enthaltende Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder klar wurde. Die in der Destillirblase rückständige dunkelgefärbte Verbindung des Kreosots mit Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so dafs sie noch schwach alkalisch reagirte, und destillirt, wo mit dem Wasser farbloses Kreosot überging. Das so erhaltene Kreosot begann bei 100° schwach zu kochen, und unter steter Erhöhung des Siedepunkts destillirte Kreosot mit Wasser über; zwi-

Holz; Destillationsproducte desselben.

(1) Dieses flüchtige Oel bezeichnet Völckel als *Kapnomor*, da es mit dem von Reichenbach (Ann. Ch. Pharm. XII, 323; J. pr. Chem. I, 1; Berzelius' Jahresber. XV, 402) unter diesem Namen beschriebenen Körper in vielen Stücken übereinstimmt (vgl. auch S. 547); er hält die von Reichenbach beschriebene Substanz für ein, namentlich durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstandenes, Zersetzungsproduct des von ihm als Kapnomor bezeichneten Oels. — Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Kapnomor behandelte Völckel zum Zweck der vollständigen Befreiung von Kreosot noch einigemale mit concentrirter Kalilösung, destillirte es dann mit Wasser, schüttelte es zur Entfernung einer kleinen Menge einer flüchtigen Basis mit verdünnter Schwefelsäure, entwässerte es über Chlorcalcium und destillirte es noch einmal für sich. Das so erhaltene farblose Oel begann bei 180° zu kochen, der Siedepunkt stieg schnell auf 200°, und bei 200 bis 208° destillirte unter langsamem Steigen des Thermometers das Kapnomor über (eine kleine Menge eines stark gefärbten dickflüssigen Oels blieb als Rückstand). Die verschiedenen Portionen des zwischen 200 und 208° Uebergegangenen ergaben dieselbe, der Formel $C_{20}H_{11}O_2$ entsprechende Zusammensetzung, und Völckel glaubt, dafs das Kapnomor sich aus dem Kreosot, für das er die Formel $C_{24}H_{14}O_4$ annimmt, durch Ausscheiden der Elemente der wasserfreien Essigsäure $C_4H_3O_3$ bilden könne. Das Kapnomor ist nach Völckel eine klare farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,995 spec. Gew. bei 15°,5; bei längerem Aufbewahren färbt es sich gelblich; für sich ist es in Kali unlöslich, löst sich aber mit Kreosot zusammen darin auf; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine purpurrothe Lösung, die beim Vermischen mit Wasser farblos wird. — Die von Reichenbach noch als Bestandtheile des Holztheers betrachteten und als *Picamar*, *Cedriret* und *Pittakall* bezeichneten Substanzen konnte Völckel in dem Buchenholztheer nicht auffinden.

Holz; Destillationsproducte desselben.

schen 200 und 208° stieg das Thermometer nur langsam und hier ging farbloses wasserfreies Kreosot über; über 208° ging das Kreosot schwach gelb gefärbt über, und bei 220° war noch eine kleine Menge braunschwarzer, in der Wärme dickflüssiger, in der Kälte fester, noch Kreosot enthaltender Substanz rückständig. Bei dem Rectificiren des bei 200 bis 208° übergegangenen Kreosots ging das Meiste bei 202 bis 205°, der kleinere Theil bei 205 bis 209° über; das zuletzt Uebergehende war gelblich gefärbt und auch hier blieb wieder eine kleine Menge dickflüssigen, beim Erkalten festwerdenden Rückstands. Die verschiedenen Portionen des bei 202 bis 209° übergegangenen Kreosots ergaben dieselbe, der Formel $C_{24}H_{14}O_5$ entsprechende Zusammensetzung (gefunden 72,4 bis 72,5 pC. Kohlenstoff und 7,0 bis 7,2 pC. Wasserstoff), welche von der von Ettling (1) für von Reichenbach selbst dargestelltes Kreosot gefundenen abweicht; Völckel glaubt, dem letzteren sei noch Kapnomor beigemischt gewesen. Eine Bleioxydverbindung des Kreosots erhielt Völckel durch Lösen von Kreosot in dem mehrfachen Volumen wasserfreien Weingeists, Zusatz von concentrirtem Ammoniak, Mischen dieser Flüssigkeit, die sich ohne Ausscheidung von Kreosot mit viel Wasser verdünnen läfst, mit einer verdünnten und mit Ammoniak versetzten Lösung von essigs. Bleioxyd; die so als weifser Niederschlag erhaltene Bleiverbindung ergab nach raschem Auswaschen auf einem bedeckten Filter, Pressen zwischen Fliefspapier, Trocknen unter der Luftpumpe und dann bei 100° eine der Formel $C_{24}H_{13}O_4$, $PbO + 2 PbO$ entsprechende Zusammensetzung. Das reine Kreosot ist nach Völckel farblos, an der Luft sich nicht verändernd, beim Aufbewahren farblos bleibend, von 1,076 spec. Gew. bei 15°,5.

Auch Gorup-Besanez (2) hat Versuche über das

(1) Ann. Ch. Pharm. VI, 208. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 79; Pharm. Centr. 1853, 881; Chem. Gaz. 1854, 121; Pharm. J. Trans. XIII, 289.

Holz; Destillationsproducte desselben.

Kreosot angestellt und beharrt dabei, das durch Destillation von Holz entstandene (er untersuchte aus Böhmen bezogenes, dort nach Reichenbach's Verfahren aus Buchenholztheer dargestelltes Kreosot) als wesentlich verschieden von dem Phenol zu betrachten (1). Das zu diesen Versuchen verwendete rohe Kreosot stimmte nach seinen äufseren Characteren und dem allgemeinen Verhalten mit der von Reichenbach als Kreosot beschriebenen Substanz überein. Es begann bei 90°, unter stetem Steigen des Siedepunkts, zu sieden; der bei weitem gröfste Theil desselben ging aber zwischen 203,5 und 208° über. Dieser Theil wurde abermals rectificirt, mit geschmolzenem Chlorcalcium tagelang zusammengestellt, und nochmals rectificirt, wo der Siedepunkt einige Zeit bei 203°,5 constant blieb, dann aber langsam stieg. Das so gereinigte Material war eine farblose ölige, nicht oder erst nach längerer Zeit schwach sich dunkler färbende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem rauchähnlichem Geruch und beifsendem brennendem Geschmack, von 1,040 spec. Gew. bei 11°,5, auch bei sehr niederen Temperaturen flüssig bleibend, in Wasser wenig löslich, mit Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff nach allen Verhältnissen mischbar, in gewöhnlicher Essigsäure sich nur theilweise lösend, giftig, Schwefel lösend und Eiweifs coagulirend. Es löste sich in Ammoniak schon in der Kälte; bei dem Verdunsten der Lösung bei 100° entwich alles Ammoniak. Es löste sich in Aetzkali, und die Lösung färbte sich nach einigem Stehen bräunlich; beim Erhitzen mit wässerigem Kali entwich alles Kreosot anscheinend unverändert, bei dem Destilliren des Kreosots mit weingeistiger Kalilösung ging mit dem Weingeist ein aromatisches Oel über. Durch schmelzendes Aetzkali und auch durch gebrannten Kalk wurde das Kreosot gleichfalls zersetzt (vgl. S. 546 f.). Durch Eisenchlorid wurde das Kreosot nicht verändert; mit salpeters. Silberoxyd erwärmt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 527.

Holz; Destillationsproducte desselben.

bewirkte es die Bildung eines Silberspiegels (auch die Salze anderer edler Metalle reducirte es); beim Auftropfen auf frisch gefälltes Silberoxyd erhitzte es sich bis zur Entzündung und Explosion; bei allmäligem Zusatz von Silberoxyd zu Kreosot trat dunkle Färbung ein, und neben reducirtem Silber entstanden oxals. Silberoxyd und verschiedene harzartige Körper. Mit concentrirter Schwefelsäure mischte das Kreosot sich unter schwacher Erwärmung zu einer purpurvioletten Flüssigkeit, in welcher eine Verbindung enthalten war, die ein lösliches, beim Verdunsten der Lösung sich jedoch leicht zersetzendes Barytsalz gab. Concentrirte Salpetersäure bewirkte unter Erhitzung und schwacher Gasentwickelung Verharzung (bei allmäligem Zusatz kleiner Mengen Kreosot zu in einer Retorte gelind erwärmter Salpetersäure bildete sich Oxalsäure und das Destillat war blausäurehaltig); verdünnte Salpetersäure wirkte ähnlich aber langsamer. Eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure löste das Kreosot unter heftiger Einwirkung mit gelbrother Farbe, und auf Zusatz von vielem Wasser zu der Lösung schied sich eine kleine Menge eines weifslich-gelben, explosiven amorphen Körpers aus. Bei dem Zuleiten von Chlorgas zu Kreosot trübte sich dieses und färbte sich dann, unter steter Entwickelung von Salzsäure, bräunlich und dann purpurroth; ein krystallinisches oder überhaupt ein ganz bestimmtes Zersetzungsproduct liefs sich nicht erhalten. Ein mit Salzsäure befeuchteter und wieder getrockneter Tannen- oder Fichtenholzspahn färbte sich nach dem Eintauchen in Kreosot nicht blau, sondern höchstens schwach grünlich. — In dem Kreosot von verschiedenen Darstellungen fand Gorup 74,7 bis 75,8 pC. Kohlenstoff und 7,8 bis 8,0 pC. Wasserstoff; er glaubt, dafs das reine Kreosot wahrscheinlich der Formel $C_{26}H_{16}O_4$ entsprechend zusammengesetzt sei. Eine krystallinische Verbindung des Kreosots mit Kali liefs sich nicht erhalten, auch nicht eine Verbindung mit Bleioxyd, welche die Feststellung der Formel des Kreosots erlaubt hätte.

Holz; Destillationsproducte desselben.

Bei Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Kreosot in gelinder Wärme erfolgte alsbald eine stürmische Reaction; das Kreosot färbte sich zuerst braun, verdickte sich dann und wurde unter steter Entwickelung von Salzsäure wieder heller, unter Ausscheidung einer röthlichen zähen Masse von durchdringendem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch, die nach tagelang fortgesetzter Einwirkung hellgelb wurde und beim Erkalten Pflasterconsistenz annahm. Wurde dann, wo bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali sich Chlor entwickelte, die Operation unterbrochen und die überstehende Flüssigkeit von der abgesetzten pflasterartigen Masse abgegossen, so erschien letztere voll von glänzenden gelben Schüppchen, die durch Auswaschen erst mit kaltem Weingeist und dann mit heifsem verdünntem Weingeist und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem starkem Weingeist gereinigt wurden. So dargestellt bildete diese Verbindung mikroscopische rhombische Tafeln, die über 120° sublimirten, in Wasser fast unlöslich waren, in kaltem Weingeist sich sehr wenig, in kochendem Weingeist von 0,82 spec. Gew. sich auch nur schwer (in 171 Th.), in Aether leicht lösten; sie wurden durch Essigsäure und durch Salpetersäure in der Wärme ohne Veränderung gelöst, von Salzsäure nicht angegriffen, durch concentrirte Schwefelsäure, durch schweflige Säure und durch Alkalien zersetzt; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz, welche Gorup als *Hexachlorxylon* bezeichnet, entsprach der Formel $C_{26}H_6Cl_6O_6$. — Bei Einwirkung von schwefligs. Gas auf in Wasser vertheiltes Hexachlorxylon verwandelte sich letzteres in bräunlichweifse prismatische Kryställchen, welche mit einer Mischung von Weingeist und Aether eine gelbliche, bald jedoch dunkler werdende Lösung gaben, aus der sich beim Verdunsten erst dunkelviolette lange Nadeln, dann aus der davon getrennten Flüssigkeit bräunlich-weifse dünne Prismen ausschieden. Letzteren (bei 100° getrocknet) giebt Gorup die Formel $C_{26}H_{10}Cl_6O_6$ (der Chlorgehalt

Holz; Destillationsproducte desselben.

wurde nicht bestimmt) und bezeichnet sie als *Hexachlorhydroxylon;* dieses war in Wasser wenig, in Weingeist und in Aether leichter löslich (bei der Lösung schien ein Theil dieses Körpers stets in die violette Verbindung überzugehen), sublimirte bei 180° ohne vorheriges Schmelzen. Für die im durchfallenden Lichte dunkelvioletten, im auffallenden Lichte dunkelgrünen Nadeln vermuthet Gorup, dieselben mögen zu der bräunlich-weifsen Verbindung in derselben Beziehung stehen, wie Städeler's (1) violettes Bichlorhydrochinon zum farblosen, und hiernach die Zusammensetzung $C_{26}H_{12}Cl_6O_{10} = C_{26}H_8Cl_6O_6 + 4\ HO$ haben. — Gorup glaubt, dafs die von ihm als Hexachlorxylon bezeichnete Substanz aus einem Körper $C_{26}H_{12}O_6$, welcher dem Chinon vergleichbar sei, entstehe, und ein anderes Substitutionsproduct desselben Körpers, *Pentachlorxylon* $C_{26}H_7Cl_5O_6$, bilde sich auch noch bei der Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Kreosot in geringer Menge, und lasse sich aus der Flüssigkeit, welche durch Behandeln der mit kaltem Weingeist ausgewaschenen pflasterartigen Masse (S. 545) mit heifsem verdünntem Weingeist erhalten wird, in glänzenden goldgelben rhombischen Tafeln erhalten, die bei 165 bis 180° ohne vorheriges Schmelzen sublimirbar sind (eine Bestimmung des Chlorgehalts dieser letzteren Verbindung wurde nicht ausgeführt).

Nach Gorup bildet sich aus dem Kreosot bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali, bei Destillation über gebrannten Kalk oder bei Destillation mit weingeistiger Kalilösung ein und dasselbe Zersetzungsproduct in geringer Menge, ein anfänglich farbloses, dann sich gelb färbendes Oel von grofsem Lichtbrechungsvermögen, specifisch leichter als Wasser, angenehm aromatisch riechend und brennend schmeckend, bei der Destillation zwischen 180 und 190° übergehend, entzündlich, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether. Gorup hält dieses Zersetzungs-

(1) Jahresber. f. 1849, 321.

product für identisch mit Reichenbach's *Kapnomor* (vgl. S. 541). Bei dem Mischen von Kreosot mit Kalk trat Erwärmung und schwärzliche Färbung ein; beim Erhitzen ging zwischen 100 und 180° eine milchige Flüssigkeit über, zwischen 180 und 190° das erwähnte leichte Oel, zwischen 203 und 208° ein Oel von gröfserem spec. Gew. als Wasser, von anderem Geruch und anderer Zusammensetzung als das Kreosot. **Holz; Destillationsproducte desselben.**

Völckel (1) spricht in einer späteren Mittheilung über das Verhalten des Kreosots zu Kalk bei höherer Temperatur die Ansicht aus, das von Gorup untersuchte Kreosot sei nicht rein gewesen. Nach seinen Beobachtungen tritt beim Mischen von reinem wasserfreiem Kreosot mit frisch geglühtem Kalk keine Erwärmung ein, beim Erhitzen der Mischung geht beim Siedepunkt des Kreosots reines Kreosot über, und erst bei höherer Temperatur wird das mit dem Kalk verbundene Kreosot zersetzt; es geht dann eine geringe Menge eines gelblichen Oels und zuletzt brennbares Gas über. Das gelbliche Oel zeigte einen von 120° bis über 200° steigenden Siedepunkt, und den wenigst flüchtigen Theil desselben betrachtet auch Völckel als identisch mit dem Kapnomor.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin). Mann (2) hat die Resultate seiner Versuche über die Darstellung von Schiefsbaumwolle mitgetheilt, welche zum Zweck der Bereitung von Collodion sich in alkoholhaltigem Aether leicht und vollständig lösen soll. Seiner Ansicht nach kommt es dabei vorzüglich auf den Wassergehalt der Schwefelsäure, auf die Temperatur und Zeit bei der Einwirkung und auf die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an, über welchen letzteren Punkt er indefs Nichts Genaueres angiebt. — Er

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 306; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 512. — (2) Petersb. Acad. Bull. XI, 209; Dingl. pol. J. CXXIX, 114; J. pr. Chem. LIX, 241; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 393; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 351; Pharm. J. Trans. XIII, 68; J. pharm. [3] XXIV, 371.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

empfiehlt, 20 Theile gepulverten Kalisalpeter mit 31 Theilen Schwefelsäure von 1,830 bis 1,835 spec. Gew. bei 15° bis zum Zergehen des Salpeters anzurühren, in die unter 50° erkaltete Mischung 1 Th. Baumwolle (die eben so wenig als der Salpeter vorher getrocknet zu werden braucht) einzutragen und gut durchzuarbeiten, das Ganze in dem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäfs ungefähr 24 Stunden lang bei etwa 28 bis 30° stehen zu lassen, das Product dann in einem Mörser mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction auszuwaschen und durch Behandlung mit siedendem Wasser von den letzten Spuren schwefels. Kalis zu befreien. Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage bei ungefähr 30° in der Mischung, so gewinnt das Präparat an Güte; bei nur 10 bis 20 Minuten währender Einwirkung erhält man ein unvollkommeneres Präparat. — Für die Anwendung von Natronsalpeter nimmt man 33 Th. Schwefelsäure von 1,800 spec. Gew., 17 Th. Natronsalpeter und ½ Th. Baumwolle; da hier die Mischung bald krystallisirt, ist die Anwendung von Kalisalpeter practisch vorzüglicher. — Gute Präparate erhält man auch bei Anwendung von gröfseren Mengen Schwefelsäure, z. B. 66 Th. Schwefelsäure von 1,800 spec. Gew., 20 Th. Kalisalpeter und 2 Th. Baumwolle; oder 68 Th. Schwefelsäure von 1,790 spec. Gew., 17 Th. Natronsalpeter und 1 Th. Baumwolle. — Für Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure sind passende Verhältnisse : 13 Th. Schwefelsäure von 1,632 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Baumwolle; oder 45 Th. Schwefelsäure von 1,750 bis 1,753 spec. Gew., 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. und 1 Th. Baumwolle. Die Baumwolle wird in der auf etwa 5° abgekühlten Säuremischung gut durchgearbeitet, das Ganze dann in einem bedeckten Gefäfs bei 5 bis 8° 24 Stunden lang stehen gelassen, die Säure möglichst durch Auspressen und dann durch Auswaschen mit kaltem Wasser weggeschafft. — Die Darstellungszeit läfst sich, doch nicht immer mit Vor-

Schiessbaumwolle (Pyroxylin).

theil für das Präparat, abkürzen, indem man die Baumwolle etwa 1 Stunde lang bei 40 bis 50° mit der säurehaltenden Mischung behandelt. — Auch bei 0° verwandelt die Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure die Baumwolle, doch nur langsam und unvollkommen; die Temperatur von 5 bis 8° scheint hier die günstigste zu sein. — Das nach einer der vorhergehenden Verfahrungsweisen erhaltene Präparat löst sich, namentlich gleich nach dem Auswaschen stark ausgeprefst und zwischen Fliefspapier von anhängender Feuchtigkeit befreit, in einer Mischung von 7 bis 8 Th. gewöhnlichem wasserhaltigem Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol leicht auf, und die Lösung läfst sich mit eben so viel Aether ohne Ausscheidung verdünnen. Das vollkommen trockene Präparat löst sich nur langsam in dieser Mischung, rasch aber nach dem Anfeuchten und Auspressen. In einer Mischung aus 8 Th. wasserfreiem Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol löst sich das Präparat unvollständig oder gar nicht, in wasser- und alkoholfreiem Aether nicht, in wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkohol im Allgemeinen nicht (das durch 2stündige Behandlung von 1 oder 2 Th. Baumwolle mit 13 Th. Schwefelsäure von 1,632 spec. Gew. und 12 Th. Salpetersäure von 1,512 bis 1,518 spec. Gew. bei 40 bis 50° dargestellte Präparat löste sich in wasserfreiem Alkohol, und die dickflüssige klare Lösung hinterliefs auf einer Glasplatte verdunstend ein farbloses Häutchen; die Lösung dieses Präparats in der Mischung von gewöhnlichem Aether und Alkohol hinterliefs ein nicht durchsichtiges, sondern opalisirendes Häutchen). — Das zur Darstellung von Collodion geeignetste Präparat brennt langsamer und ruhiger ab, als die eigentliche Schiefsbaumwolle, und läfst nur selten einen kohligen Rückstand; es kann bei 100° getrocknet und ohne Veränderung an der Luft aufbewahrt werden.

Nach E. M. Plessy und J. Schlumberger (1) löst

(1) Bulletin de la Société industr. de Mulhouse XXV, 187; Dingl. pol. J. CXXXI, 358.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin). sich die Schiefsbaumwolle auch in Holzgeist, und sie glauben, dafs diese Art Collodion der geringeren Flüchtigkeit des Lösungsmittels wegen in manchen Fällen vortheilhafter anzuwenden sei, als die ätherische Lösung der Schiefsbaumwolle.

Nach A. Béchamp (1) läfst sich aus Schiefsbaumwolle mittelst Eisenchlorür gewöhnliche Baumwolle regeneriren. Läfst man bei 100° eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür auf Schiefsbaumwolle einwirken, so nimmt die Flüssigkeit dunkle Färbung an und reines Stickoxyd entwickelt sich; nach beendigter Gasentwickelung hat man gewöhnliche Baumwolle, mit Eisenoxyd imprägnirt. Das mittelst Salzsäure vom Eisenoxyd befreite Product ergab 43,3 pC. Kohlenstoff und 6,3 Wasserstoff, es liefs sich wie gewöhnliche Baumwolle nach Braconnot's Verfahren in eine zuckerartige und eine dextrinartige Substanz umwandeln, und gab mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wieder Schiefsbaumwolle. Béchamp giebt noch an, dafs sich mittelst verschiedener Eisenoxydulsalze aus verschiedenen Nitroverbindungen die ursprünglichen Substanzen regeneriren lassen.

Xyloïdin. Anknüpfend an seine früheren Mittheilungen über freiwillige Zersetzung explodirender Nitroverbindungen (2) berichtet J. H. Gladstone (3) über einen Fall, wo aus Stärkmehl bereitetes Xyloïdin, welches 6 Jahre lang ohne Veränderung aufbewahrt worden war, plötzlich Gas zu entwickeln begann (darunter viel Cyanwasserstoff) und in wenig Wochen nur etwas zähe Flüssigkeit hinterliefs.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Aesculin. Rochleder und R. Schwarz (4) haben das Aesculin untersucht. Zur Darstellung desselben befolgten sie Minor's

(1) Compt. rend. XXXVII, 134; Instit. 1853, 261; J. pr. Chem. LX, 187; Pharm. Centr. 1853, 703. — (2) Jahresber. f. 1852, 660. — (3) Pharm. J. Trans. XIII, 215. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 70; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 186; J. pr. Chem. LIX, 193; im Ausz. Pharm.

Verfahren (1), das Decoct der Rofskastanienrinde mit einfach-essigs. Bleioxyd zu fällen, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff von Blei zu befreien, und die zur schwachen Syrupconsistenz concentrirte Flüssigkeit krystallisiren zu lassen. Das Aesculin wurde durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, 3- bis 4mal aus heifsem 40grädigem Weingeist und eben so oft aus Wasser umkrystallisirt, und die zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis nur ein Dritttheil zurückblieb, welches als reines Aesculin betrachtet wurde. Dieses ist blendend weifs, erscheint in Form von Prismen, die oft kugelförmig gruppirt sind, ist bitter und geruchlos; die wässerige Lösung wird durch dreifachbasisch-essigs. Bleioxyd gefällt und der blafsgelbliche Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen theilweise. Im Uebrigen fanden Rochleder und Schwarz die Angaben Trommsdorff's d. ä. (2) über das Aesculin bestätigt. Sie erhielten bei der Analyse Zahlen, die mit den von Trommsdorff d. j. (3) gefundenen nahe übereinstimmen, ersetzen aber die von letzterem gegebene Formel $C_{16}H_9O_{10}$ durch $C_{42}H_{24}O_{26}$, als die Zersetzung des Aesculins durch Mineralsäuren besser erklärend. Aesculin.

Wird Aesculin mit so viel Wasser, als zur Lösung desselben bei Siedehitze nöthig wäre und welchem $^1/_8$ seines Volums an Schwefelsäure zugesetzt ist, übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich das Aesculin, die Flüssigkeit wird gelb und bald scheiden sich nadelförmige Krystalle aus; ist die Flüssigkeit so weit concentrirt, dafs

Centr. 1853, 305; J. pharm. [3] XXIII, 474; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 373; Chem. Gaz. 1853, 301. An dem Ende dieser Abhandlung giebt Rochleder eine Zusammenstellung der Körper, die sich in Berührung mit Emulsin oder verdünnten Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur in ein Kohlehydrat und ein oder zwei andere Producte spalten, und erklärt sich gegen die Formeln, welche Laurent (Jahresber. f. 1852, 481) für mehrere solcher Körper und namentlich die Gerbsäuren vorgeschlagen hatte. — (1) Arch. Pharm. [1] XXXVIII, 130; Berzelius' Jahresber. XII, 274. — (2) Arch. Pharm. [2] XVI, 206; Berzelius' Jahresber. XVI, 283. — (3) Arch. Pharm. [2] XIV, 205; Berzelius' Jahresber. XVI, 286.

Aesculin. sie sich (durch weiter eingreifende Einwirkung der Schwefelsäure) an den Rändern der Schale zu färben beginnt, so läfst man erkalten und trennt die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle, *Aesculetin*, von der Flüssigkeit, welche letztere nach Behandlung mit kohlens. Bleioxyd, Kochen mit Thierkohle und Verdunsten im Wasserbad einen schwach gelblichen süfsen Syrup hinterläfst, der allmälig zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. — Das *Aesculetin* wird durch Kochen der Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren von einem braungelben Farbstoff gröfstentheils befreit; ganz rein erhält man es durch Befeuchten mit etwas Ammoniak und Waschen mit Wasser, bis sich $^2/_3$ der gelben Masse gelöst haben, Lösen des Rückstands in Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure, wo sich farblose Krystalle von Aesculetin abscheiden. Das Aesculetin ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der erkaltenden Lösung in, der Benzoësäure ähnlichen, Nadeln und Blättchen ab; es löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, leicht in mit etwas Alkali versetztem Wasser zu goldgelber Lösung, welche auf Zusatz einer Säure farblos wird und das Aesculetin ausscheidet; aus der Lösung in der kleinsten Menge siedender Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine Ammoniakverbindung in citrongelben Blättchen ab, die an der Luft bald unter Verflüchtigung des Ammoniaks weifs werden. Erhitzt schmilzt das Aesculetin und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle und Bildung von wenig, mit gelbem brenzlichem Oele getränktem Sublimat. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid ohne Bildung eines Niederschlags dunkelgrün gefärbt. Für das bei 100° getrocknete Aesculetin geben Rochleder und Schwarz die Formel $C_{18}H_6O_8$; für den aus einer siedenden wässerigen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd gallertartig gefällten, mit siedendem Wasser ausgewaschenen, bei 100° getrocknet dem Gummigutt ähnlich sehenden Niederschlag $6\ C_{18}H_8O_{10} + 11\ PbO$; für den aus einer weingeistigen

Lösung des Aesculetins mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd pulverig gefällten, mit heifsem Weingeist gewaschenen, bei 100° getrockneten citrongelben Niederschlag 10 $C_{18}H_4O_6 + 19$ PbO. — Der neben dem Aesculetin sich bildende süfse krystallisirbare Körper reducirt Kupferoxyd aus der Lösung desselben in Kali beim Erwärmen augenblicklich zu Oxydul; bei 100° getrocknet ergab er die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_{13}$. — Die Zersetzung des Aesculins durch Säuren erklären Rochleder und Schwarz nach dem Schema : $C_{42}H_{24}O_{26} + 8\ HO = C_{18}H_6O_8 + 2\ C_{12}H_{13}O_{13}$. Aesculin.

In einer späteren Abhandlung (1) theilen Rochleder und Schwarz ihre Resultate über die Einwirkung von Emulsin auf das Aesculin mit. Eine kalt gesättigte Lösung von Aesculin, die mit einer Lösung von Emulsin (aus süfsen Mandeln) versetzt bei 26 bis 30° hingestellt wird, trübt sich bald unter Ausscheidung von Aesculetin. Die nach beendigter Einwirkung vom ausgeschiedenen Aesculetin getrennte Flüssigkeit läfst beim Abdampfen einen Rückstand, aus welchem heifser Weingeist mit Hinterlassung des Emulsins Zucker und etwas Aesculetin auszieht; aus dem Gemenge der beiden letzteren Substanzen erhält man durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser oder besser durch Fällen der siedenden Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd und Abscheidung des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff den Zucker rein in wässeriger Lösung. Dieser Zucker ist gährungsfähig, reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul, und ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$. Für die Zersetzung des Aesculins unter dem Einflufs von Emulsin geben Rochleder und Schwarz die Gleichung $C_{42}H_{24}O_{26} + 6\ HO = C_{18}H_6O_8 + 2\ C_{12}H_{12}O_{12}$; das Aesculin lieferte bei dieser Zersetzung 70,7 pC. bei 100° getrockneten Zucker,

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 334; J. pr. Chem. LX, 291; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 356; Pharm. Centr. 1853, 728 ff.

während sich nach der angeführten Gleichung 74,4 pC. berechnen.

Saponin. In der letzteren Abhandlung theilen Rochleder und Schwarz auch Untersuchungen über das Saponin mit. Sie stellten es aus der Wurzel von *Gypsophila Struthium L.* dar, in welcher Bley (1) einen eigenthümlichen, als Struthiin bezeichneten Bestandtheil aufgefunden hatte, welcher nach Bussy (2) mit dem Saponin aus der *Saponaria officinalis L.* identisch ist. Die zerschnittene Wurzel wurde mit 40grädigem Weingeist ausgekocht, und aus dem siedend heifs filtrirten Decoct schied sich bei 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort Saponin aus, welches mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen wurde; es zeigte die für das Saponin angegebenen Eigenschaften. Mit Gummi und Zucker verunreinigt erhält man das Saponin, wenn man das mit schwachem Weingeist bereitete und concentrirte Decoct mit wasserfreiem Weingeist versetzt. Für das bei 100° getrocknete Saponin geben Rochleder und Schwarz die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$. — Die mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung des Saponins scheidet beim Sieden alsbald weifse oder schwach gelbliche gallertartige Flocken aus, welche durch Lösen in siedender Essigsäure, Mischen der siedend filtrirten Flüssigkeit mit Wasser und Erkaltenlassen rein erhalten werden; bei 100 oder 120 bis 125° getrocknet ergab dieser Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{9}O_{3}$ mit wechselndem, höchstens 1 Aeq. betragendem Wassergehalt, und Rochleder und Schwarz betrachten ihn als identisch mit der *Chinovasäure*. Neben dieser bildet sich bei der Zersetzung des Saponins durch verdünnte Säuren in der Hitze noch eine Substanz, welche durch Behandlung der Flüssigkeit mit kohlens. Bleioxyd, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten der vom Schwefelblei getrennten

(1) Trommsdorff's n. Journ. XXIV, 1. 95; Berzelius' Jahresber. XIII, 316. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 300; Berzelius' Jahresber. XIII, 316.

Flüssigkeit als fade schmeckender, gelbbräunlicher, in Wasser leicht löslicher Rückstand erhalten wurde und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ ergab. Die Zersetzung des Saponins durch Kochen mit verdünnten Säuren (schon Essigsäure bewirkt dieselbe) drücken Rochleder und Schwarz aus durch die Gleichung $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{9}O_{3} + C_{12}H_{11}O_{11}$. — Eine Säure, wie sie Fremy (1) aus dem in den Früchten der Rofskastanie enthaltenen und als Saponin betrachteten Bestandtheil durch Erwärmen mit Wasser bei Gegenwart von Säure erhalten und als *Aesculinsäure* bezeichnet hatte, liefs sich aus dem Saponin der Wurzel von *Gypsophila* nicht darstellen. Saponin.

Keller (2) hatte aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* durch Fällen des wässerigen Decocts mittelst basisch-essigs. Bleioxyd und Verdunsten des von Blei befreiten Filtrats bitter schmeckende Prismen erhalten, die als eine Base betrachtet und von Buchner d. ä. als Fraxinin bezeichnet wurden. Rochleder und Schwarz (3) erhielten auf diese Art aus der Eschenrinde ein bitteres braungelbes Extract mit nadelförmigen Krystallen, die sich gereinigt als *Mannit* auswiesen. Fraxinin.

Erfahrungen über die Darstellung des Santonins theilte Bertram (4) mit; Lecocq's Verfahren (5) fand er nicht befriedigend. — Ueber Capsicin, aus den Früchten von *Capsicum annuum*, machte Landerer (6) Mittheilungen, ohne indefs diesen eigenthümlichen Bestandtheil in reinerem Zustand erhalten zu haben. Santonin. Capsicin.

Delffs (7) hat den in den Lorbeeren enthaltenen indifferenten krystallisirbaren, als Laurin bezeichneten Bestandtheil untersucht, welchen Bonastre (8) entdeckt hatte. Laurin.

(1) Ann. ch. phys. [2] LVIII, 101; Berzelius' Jahresber. XVI, 201. — (2) Repert. Pharm. [1] XLIV, 438. — (3) In der S. 550 angef. Abhandl. — (4) Zeitschr. Pharm. 1853, 45. — (5) Jahresber. f. 1852, 671. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 84. — (7) J. pr. Chem. LVIII, 434; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 354. — (8) J. pharm. [2] X, 30; Berzelius' Jahresber. V, 263.

Laurin. Delffs stellte denselben aus den entschälten (ob das Laurin auch in der Hülle der Samen enthalten sei, läfst er dahin gestellt sein) und zerstofsenen Lorbeeren in folgender Art dar. Dieselben werden 2- bis 3mal mit 85- bis 90procentigem Weingeist ausgekocht, die siedend heifs filtrirte Flüssigkeit zur Ausscheidung des Laurostearins einige Tage lang in einem bedeckten Gefäfs in der Kälte stehen gelassen, die vom Laurostearin getrennte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheiden sich hierbei prismatische Krystalle aus, untermischt mit Tropfen eines bald dick werdenden Oels. Die Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgenommen, sogleich zwischen Fliefspapier ausgeprefst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das so erhaltene Laurin ist blendend weifs, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich auch in kaltem Weingeist (die Lösung wird weder durch essigs. Bleioxyd noch durch salpeters. Silberoxyd gefällt); die Krystallform scheint rhombisch zu sein (ein Prisma mit einem auf die schärferen Kanten aufgesetzten Doma). Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{22}H_{15}O_3$, die sich indefs nicht durch die Analyse von Verbindungen controliren liefs. Delffs findet das Laurin am meisten dem von Lenoir (1) untersuchten *Lactucon* analog, und schlägt vor, die Formel des letzteren in $C_{40}H_{33}O_8$ umzuändern, welche verglichen mit der des Laurins die homologen Substanzen zukommende Zusammensetzungsdifferenz zeigen würde.

Phycit. Lamy (2) hat in einer neueren Mittheilung über den Phycit, welchen er als $C_{12}H_{15}O_{12}$ betrachtet, seinen früheren Angaben (3) über diesen Körper nur zugefügt, dafs derselbe rhombisch krystallisire, mit Basen oder Chlornatrium keine bestimmten Verbindungen eingehe, und die Lösung von weins. Kali, schwefels. Kupferoxyd und Kali

(1) Ann. Ch. Pharm. LX, 83; Berzelius' Jahresber. XXVII, 483. — (2) Compt. rend. XXXVI, 655; Instit. 1853, 121; Pharm. Centr. 1853, 302. — (3) Jahresber. f. 1852, 676.

nur schwierig reducire. — R. Wagner (1) vermuthet, der Phycit möge mit dem Erythromannit oder Erythroglucin (2) identisch sein.

Pflanzenchemie. Pflanzenathmen.

F. Unger (3) hat Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob die Blätter der Pflanzen dunstförmiges Wasser aus der Atmosphäre aufnehmen, und kommt zu dem Schlusse, dafs dies bei normaler Function der Blätter niemals der Fall sei, die Blätter vielmehr unter allen Umständen Wasserdunst in die Atmosphäre abgeben. — Aus Versuchen über die Luftausscheidung lebender Pflanzen folgert Unger (4), dafs alle Luftentwicklung der Pflanzen unter Wasser nur im Sonnenlichte stattfinde, bei zerstreutem Tageslichte sich vermindere und bei vollkommenem Mangel desselben völlig aufhöre. Wasserpflanzen von höherer Organisation entwickeln nicht an ihrer Oberfläche Luft, sondern geben dieselbe nur aus den verletzten Luftgängen von sich; es finde dabei eine Strömung von den oberen Theilen der Pflanze nach den unteren statt. Die von den Pflanzen im Sonnenlichte ausgeschiedene Luft enthalte stets aufser Sauerstoff noch eine gröfsere oder geringere Menge Stickstoff; die quantitative Zusammensetzung variire nicht nur in verschiedenen Pflanzen, sondern auch in einer und derselben Pflanze nach Umständen. Die aus den Luftgängen und Lücken der Landpflanzen bei ihrer Verletzung hervortretende Luft sei stets ärmer an Sauerstoff, als die atmosphärische Luft. Das von grünen Pflanzentheilen ausgeschiedene Stickgas braucht nach Unger (5) keineswegs aus der Zersetzung des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes hergeleitet zu werden, da bei den Wasserpflanzen

(1) J. pr. Chem. LXI, 125. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755. 763 ff.; f. 1849, 460. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 885. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 404; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 641. — (5) Wien. Acad. Ber. X, 414; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 641.

Pflanzenathmen.

die Luft des Wassers hinreiche, so viel Stickstoff zu liefern, als zur Absonderung des Stickstoffs durch die Pflanzen nothwendig sei.

Aus Untersuchungen W. Knop's (1) über das Verhalten einiger Wasserpflanzen (*Sparganium ramosum*, *Hydrocharis morsus ranae* und besonders *Myriophyllum spicatum*) zu Gasen heben wir folgende Schlufsfolgerungen hervor. Das Stickoxydul ist gegen Pflanzen nicht indifferent, sondern in derselben Weise wie sauerstoffreiche Luft athembar. Von verwesenden Pflanzentheilen und kohlenstoffhaltigen Salzen wird es so zersetzt, dafs sein Sauerstoffgehalt Wasser und Kohlensäure bildet; da es sich aber mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auch so zersetzt, dafs der Stickstoff in die aus solchen Gemischen hervorgehenden Verbindungen mit eintritt, mufs das Stickoxydul als ein Körper betrachtet werden, dessen Stickstoff von der Pflanze assimilirt werden kann. Knop hält es für wahrscheinlich, dafs Stickoxydulgas in der Atmosphäre vorhanden sei. — Er findet in seinen Versuchen im Allgemeinen keinen Grund, für die Wasserpflanzen eine directe Assimilation von Stickstoff anzunehmen. Der Stickstoffgehalt der aus den Luftgängen entwickelten Gase kann von eingeathmeter, im Wasser gelöst gewesener Luft herrühren, und braucht nicht von Zersetzungen organischer Materien innerhalb der Pflanzen abzustammen. Der aus der Kohlensäure, welche von den Pflanzen aus dem Wasser eingeathmet wird, ausgeschiedene Sauerstoff wird theilweise zur Oxydation einzelner Stoffe verwendet, die auf diese Art als Kohlensäure und Wasser aus den Pflanzen ausgeschieden werden. — Auf die Zusammensetzung der Gase, die in den Luftgängen sich finden, ist die Quantität Kohlensäure, die von der Pflanze eingeathmet werden kann, ferner die Intensität und

(1) Ueber das Verhalten einiger Wasserpflanzen zu Gasen (Habilitationsschrift), Leipzig 1853; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 65; Pharm. Centr. 1853, 465.

die Farbe des einwirkenden Lichtes und die Dauer der Zeit, während welcher die Gase in den Pflanzen eingeschlossen bleiben, von Einfluſs. Der Sauerstoffgehalt der Gase im Inneren ist der Quantität der Kohlensäure in dem die Pflanze umgebenden Wasser nicht ganz proportionirt; enthält das Wasser etwas mehr Kohlensäure, als darin unter gewöhnlichem Luftdruck löslich ist, so geht Kohlensäure unzersetzt in die Luftgänge über. Zersetzung der Kohlensäure findet auch im hellsten Sonnenlichte nur in der äuſsersten grünen Schicht der Pflanze statt. Die directen Sonnenstrahlen und das Licht von weiſsen Wolken beschleunigen die Gasentwicklung, das blaue Licht vom Himmel und das von blauen Wolken reflectirte wirken am wenigsten günstig (1). Bei längerem Verweilen der Pflanzen unter solchem Licht, in welchem die Kohlensäure nicht zersetzt wird, sinkt der Sauerstoffgehalt des Gases. Pflanzenathmen.

Die Resultate einer späteren Versuchsreihe faſst Knop (2) in folgender Weise zusammen. Das Stickoxydul ist der lebenden Pflanze ein respirables Gas; verwesende Pflanzentheile zersetzen es, der Sauerstoff des Gases oxydirt besonders den Kohlenstoff der organischen Substanz, der Stickstoff wird zum gröſseren Theile frei. Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickoxydul wird im Sonnenlichte von verwesendem Holze so verändert, daſs neben dem Sauerstoff auch der Stickstoff des Stickoxyduls in chemische Verbindung mit dem Wasserstoff tritt; es geschieht diese Verbindung unter beträchtlicher Verminderung des Volums des Gases. In einem Gemische von Sumpfgas und Stickoxydul wird bei Gegenwart von verwesendem Holze das Sumpfgas zersetzt; dieses geschieht viel langsamer, als die Verbindung des Stickoxyduls mit Wasserstoff; es bildet sich Kohlensäure und sehr wahrscheinlich, wie bei Wasserstoff, Ammoniak. Diese Veränderungen sind nicht durch den

(1) Nach Vohl (Arch. Pharm. [2] LXXIV, 11) soll auch im Mondlicht Zersetzung der Kohlensäure der Luft und Ausscheidung von Sauerstoff durch die Pflanzen vor sich gehen. — (2) Pharm. Centr. 1858, 646.

Pflanzenathmen. alleinigen Einflufs des Sonnenlichtes bedingt, die verwesende organische Substanz ist dazu nothwendig. Das ölbildende Gas verhält sich durchaus nicht so wie Wasserstoff und Sumpfgas, es ist an und für sich der Pflanze weder nützlich noch schädlich; es wird mit Stickoxydul in derselben Zeit und unter denselben Einflüssen des Lichtes und der Temperatur, unter welchen Wasserstoff und Sumpfgas wesentliche Aenderungen erleiden, nicht verändert. Knop folgert, dafs die in lebenden Pflanzen vor sich gehenden Processe im Stande sein müssen, das Stickoxydul zu assimiliren, sei es direct oder so, dafs der Stickstoff erst in Verbindung mit Wasserstoff trete und vor der Assimilation die Zwischenstufe als Ammoniak durchlaufe.

Pflanzenernährung. G. Wilson (1) hat sich dafür ausgesprochen, dafs die Pflanzen den Stickstoff nicht nur aus dem Ammoniak, sondern auch aus der Salpetersäure aufnehmen und assimiliren. Er erinnert daran, dafs die Luft (durch die Einwirkung der Blitze) und das Regenwasser Salpetersäure enthalten, dafs den Pflanzen salpeters. Salze zugeführt und von ihnen aufgenommen werden, und dafs verdünnte Lösungen salpeters. Salze im Allgemeinen das Wachsthum der Pflanzen befördern; er ist der Ansicht, dafs in einem Organismus von so stark reducirender Wirkung, wie der der Pflanzen, eine Reduction der Salpetersäure in den salpeters. Salzen mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit vor sich gehe, und der so frei gewordene Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde.

Ueber Pflanzenentwickelung und Pflanzenernährung vgl. auch den Bericht über Agriculturchemie.

Wurzelabsorption. C. Schulz-Fleeth (2) hat das scheinbare Wahlvermögen der Pflanzen hinsichtlich der Aufnahme der unorganischen Stoffe dadurch zu erklären gesucht, dafs die Flüssigkeit in den Zellen sich in ihrer Zusammensetzung mit dem von aufsen der Pflanze zugeführten, salzhaltigen

(1) Transactions of the Royal Society of Edinburgh XX, Part 4, 591. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 171.

Wasser im Gleichgewicht zu erhalten strebe. Werden gewisse Salze aus der Flüssigkeit im Inneren ausgeschieden — durch Ablagern im festen Zustand, Eingehen in eine Verbindung o. a. —, so dringen von aufsen dieselben Salze vorzugsweise in die Pflanze ein und häufen sich allmälig in derselben an. Bei Landpflanzen ist nach Schulz-Fleeth der Vorgang im Wesentlichen derselbe, wie bei Wasserpflanzen, denn das Verdunsten von Wasser an der Oberfläche der ersteren bedinge nicht ein Eindringen von salzhaltigem Wasser und damit Anhäufung von Salzen in der Pflanze, sondern zunächst nur wieder Aufnahme von reinem Wasser. **Wurzelabsorption.**

Braconnot (1) hatte in den Schwämmen zwei eigenthümliche Säuren, die *Boletsäure* und die *Schwamm-* oder *Pilzsäure*, angenommen. — Bolley (2) fand bei Untersuchungen über die in den Schwämmen enthaltenen Säuren Folgendes. In *Clavaria flava* (der Saft dieses Schwammes enthält auch Mannit) ist Oxalsäure die vorwaltende Säure. In *Agaricus piperatus* (dessen Saft gleichfalls Mannit enthält) ist eine Säure enthalten, welche in der Zusammensetzung der *Fumarsäure* entspricht; Bolley erhielt nur eine geringe Menge dieser Säure, zeigt aber, dafs auch Braconnot's Angaben über die Boletsäure ganz mit den Eigenschaften der Fumarsäure übereinstimmen. Aus *Agaricus muscarius* erhielt Bolley eine sehr geringe Menge einer Säure, welche für sich und im Ammoniak- und Silbersalz mit der Lichenstearinsäure grofse Aehnlichkeit zeigte; er hält es für möglich, dafs die Fumarsäure und die Lichenstearinsäure wie in dem isländischen Moos, so auch in Pilzen sich zusammen vorfinden können. — Gmelin's Vermuthung, die Schwamm- oder Pilzsäure möge mit der Aepfelsäure identisch sein, veranlafste Bolley, zu beachten, ob die aus den Schwammextracten gefällten flockigen Bleiniederschläge **Untersuchung von Schwämmen.**

(1) Ann. chim. LXXIX, 293; LXXXVII, 242. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 44; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 385.

Untersuchung von Schwämmen.

mit der Zeit krystallinisch werden, was indefs nie der Fall war.

Dessaignes (1) erkannte gleichfalls, dafs die aus dem *Boletus pseudoigniarius* dargestellte s. g. Boletsäure (welche er auch in kleiner Menge in *Amanita muscaria* und *Agaricus tormentosus* fand) mit der Fumarsäure identisch ist. Die aus den genannten Schwammarten erhaltene rohe Säure, aus welcher die Fumarsäure durch Concentriren und Krystallisiren abgeschieden war, ergab noch Phosphorsäure, Citronsäure und Aepfelsäure, und Dessaignes hält die s. g. Schwamm- oder Pilzsäure für Nichts Anderes, als Aepfelsäure, die mit Citronsäure und Phosphorsäure gemischt ist.

Just. Wolff (2) untersuchte einen Birkenschwamm, dessen Wassergehalt er zu 15,3 pC. angiebt. Als Bestandtheile desselben nennt er Holzfaser, Phlobaphen, ein eigenthümliches Fett, Bitterstoff, amorphen Zucker, Gummi, Eiweifs, Humussäure, eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronsäure; die drei letzteren Säuren sind seiner Ansicht nach das früher als Schwammsäure und Boletsäure Bezeichnete. Der Schwamm gab lufttrocken 1,2 pC. Asche, die in 100 Theilen enthielt :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	SiO_3	CO_2
5,00	4,16	48,84	5,54	3,14	1,57	4,41	0,58	15,65	4,71	15,90

Secale cornutum.

Winckler (3) hat Untersuchungen über das Mutterkorn mitgetheilt. — Bei 56° getrocknetes, gepulvertes Mutterkorn wurde erst mit Aether, dann mit Wasser ausgezogen. Der Aether zog fettes Oel (etwa 34 pC. vom Gewicht des Mutterkorns) aus. Der wässerige Auszug wurde mit starkem Weingeist versetzt, die ausgeschiedene eiweifsartige Substanz durch Filtriren getrennt, aus dem Filtrat der Weingeist abdestillirt und der Rückstand zur Trockne

(1) Compt. rend. XXXVII, 782; Instit. 1853, 402; Ann. ch. phys. [3] XLI, 93; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 120; J. pr. Chem. LXI, 97; Pharm. Centr. 1854, 1. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 1. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 339.

gebracht. Dieser Rückstand löste sich leicht, unter Abscheidung eines hellbraunen Pulvers, in Weingeist und in Wasser; er gebe bei der Destillation mit Kalk kein Ammoniak, sondern Propylamin oder Trimethylamin, und Winckler hält ihn im Wesentlichen für eine Verbindung dieser Base mit Wiggers' Ergotin, welche letztere Substanz eine Säure sei. Mit Schwefelsäure angesäuerter Weingeist zog aus dem Mutterkorn einen rothen eisenhaltigen Farbstoff aus, welchen Winckler als eine dem Bluthämatin sehr ähnliche Substanz betrachtet. Die Bestandtheile des Mutterkorns seien vorzugsweise die erwähnte flüchtige (auch als Secalin bezeichnete) Base in Verbindung mit Ergotin, der rothe eisenhaltige Farbstoff mit einer noch näher zu ermittelnden Base, in Wasser lösliches und coagulirtes Eiweifs, viel fettes Oel, welches das im normalen Korn enthaltene Amylon zu ersetzen scheine, Pilzzucker, ameisens. und phosphors. Salze. Die specifische Wirkung des Mutterkorns könne nur der Secalinverbindung oder dem Farbstoff oder diesen beiden Bestandtheilen zusammen zugeschrieben werden. Secale cornutum.

Nach Tilloy (1) enthält die Meerzwiebel, von *Scilla maritima*, 1) eine harzartige, sehr scharfe und giftige Substanz, die in Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist; 2) einen sehr bitteren gelben, in Wasser und in Alkohol löslichen Bestandtheil; 3) ein geschmackloses, in Aether lösliches, in Alkohol unlösliches Fett; 4) citrons. Kalk; 5) Schleim und Zucker. Meerzwiebel.

Ueber die Wurzelrinde des rothen Johannisbeerstrauchs hat J. B. Enz (2) Mittheilungen gemacht, Walz (3) über eine unächte Caël-Cedra-Rinde. — O. Henry (4) d. j. untersuchte mehrere neue Arten von Chinarinden aus der Provinz Ocagna in Neu-Granada auf ihren Alkaloïdgehalt; Rinden.

(1) J. pharm. [3] XXIII, 406; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 93. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 6; Pharm. Centr. 1854, 382. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 1. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 400; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 92.

er fand in blafsrother China 0,018 pC. Chinin und 0,002 pC. Cinchonin, in weifser China 0,006 pC. Chinin und 0,012 pC. Cinchonin, in rothbrauner China gar kein Alkaloïd, in rosenrother China 1,55 pC. Chinin und 0,40 pC. Cinchonin.

Lactucarium. Walz (1) hat Mittheilungen über die Bestandtheile des Lactucariums und der *Lactuca virosa* L. begonnen, deren Besprechung wir verschieben, bis die Untersuchung vollständig vorliegt. — Aloësaft. In natürlichem Aloësaft fand Ulex (2) 22 pC. Wasser, 20 pC. Harz, 54 pC. wässeriges Extract, 4 pC. Schleimeiweifs.

Rother Farbstoff der Blätter. Wittstein (3) hat seine schon früher begonnenen (4) Versuche über die rothe Farbe der Blätter im Herbste und über die Natur dieses Farbstoffes zusammengestellt. In den gerötheten Blättern von *Vitis hederacea* Ehrh. (*Hedera quinquefolia* Du Roi) ist nach ihm ein rother, adstringirend-bitterer Farbstoff enthalten. Das weingeistige Extract wurde mit Wasser vermischt destillirt; die rückständige Flüssigkeit wurde von der ausgeschiedenen Harzmasse getrennt und eingedampft, der dunkel-kermesbraune Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, die entstehende dunkelrothe Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; der grüne Niederschlag enthält nach Wittstein die Bleioxydverbindung jenes Farbstoffs, welchen er im wasserfreien Zustand als $C_{20}H_{12}O_{16}$ betrachtet und als *Cissotannsäure* bezeichnet. Dieser Körper sei ein unmittelbares Zersetzungsproduct des Blattgrüns unter dem Einflusse des Sonnenlichtes; ein kleiner Theil des Stickstoffs des Blattgrüns bleibe mit der Cissotannsäure in der Form von Ammoniak verbunden, der gröfste Theil des Stickstoffs des zersetzten Blattgrüns sättige aber in der Form von Ammoniak die freie Weinsäure der Blätter, daher die letzteren während der Periode des Uebergangs ihrer Farbe von Grün in Roth

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 22. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 14; Pharm. Centr. 1853, 176. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 161. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 787.

nicht mehr sauer schmecken. Das bei der Darstellung der wässerigen dunkelrothen Lösung der Cissotannsäure ungelöst Bleibende bezeichnet Wittstein als unlösliche oder modificirte Cisotannsäure und betrachtet es (im wasserfreien Zustand, an Bleioxyd gebunden) als $C_{52}H_{28}O_{25}$.

Cocablätter. Wackenroder (1) hat Versuche mit den Coca-Blättern, von *Erythroxylon Coca* Lam., angestellt, welche in Peru und Brasilien ihrer tonischen, calmirenden und nährenden Eigenschaften wegen Anwendung finden. Er fand in dem weingeistigen Auszug eisengrünenden Gerbstoff, in dem wässerigen Decoct der mit Weingeist ausgezogenen Blätter den gewöhnlichen s. g. Extractivstoff der Pflanzen. Er schreibt die Wirksamkeit der Blätter ihrem Gehalt an Gerbstoff, verbunden mit dem schwachen Aroma derselben, zu, wobei er es indefs für möglich hält, dafs auch in den Cocablättern ein dem Theïn ähnlicher stickstoffreicher Pflanzenstoff enthalten sei, welcher die Wirkungen derselben mit bedinge. — Johnston (2) hält für den wirksamen Bestandtheil der Cocablätter eine durch Aether ausziehbare eigenthümliche harzartige Substanz, welche flüchtig und stark riechend sei, über die indefs Nichts Näheres angegeben ist.

Mohn. Ueber die Kapseln des weifsen Mohns hat Meurin (3), über das wässerige Extract der Mohnblätter und das Opium Riegel (4) Mittheilungen gemacht.

Paradieskörner. Sandrock (5) untersuchte die Samen von *Amomum Granum Paradisi* Afz., die s. g. Paradieskörner, und fand darin ätherisches Oel, fettes Oel (beide in geringer Menge), ein indifferentes Harz und ein Harz mit sauren Eigenschaften, eigenthümlichen Gerbstoff, Eiweifs, Gummi und Pflanzenschleim, Pectin, Extractivstoff, Stärke, Holzfaser,

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 23; J. pr. Chem. LX, 317; Pharm. Centr. 1853, 609. — (2) Chem. Gaz. 1853, 438. — (3) J. pharm. [3] XXIII, 176. 262. 332; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 735. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 76. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 18; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 152.

Chlorkalium, schwefels. Kali, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia und Kieselerde.

Kürbis. Wandesleben (1) untersuchte eine als »langer gelber Kürbis« bezeichnete Kürbisvarietät, welche weniger abstofsend schmeckt, als die anderen Kürbisarten. Die Frucht enthielt 90,6 pC. Wasser, und bei 100° getrocknet *A* die Frucht im Ganzen, *B* dieselbe ohne Samen, *C* die Samen allein :

	A	*B*	*C*
Stickstoff	2,30	2,14	3,64 pC.
Kohlenstoff	43,58	41,53	49,64
Wasserstoff	6,64	6,34	7,99

Die bei 100° getrockneten Samen gaben 34,5, die bei 100° getrocknete ganze Frucht 5,1 pC. fettes Oel. — Die bei 100° getrocknete Frucht gab 4,89 pC. Asche von der Zusammensetzung :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	SiO_3	CO_2	NaCl
17,54	18,68	6,97	3,03	2,34	29,57	2,13	6,61	9,98	0,64

Rofskastanie. Tipp (2) fand in den Kernen der Rofskastanie Stärkmehl (über 14 pC.), Pflanzenschleim, Gummi, fettes nicht trocknendes Oel, Saponin, gährungsfähigen Zucker, eisengrünende Gerbsäure, Phosphorsäure, Kalksalze.

Aristolochia clematitis. Aus der *Aristolochia clematitis* erhielt Walz (3), indem er die ganze Pflanze der Dampfdestillation unterwarf, ein sauer reagirendes Wasser und ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches letztere goldgelb, vom spec. Gew. 0,903 bei 15° war, durchdringend nach der ganzen Pflanze roch, und für das Walz nach wenig übereinstimmenden Analysen als ungefähre Formel $C_{11}H_8O_3$ aufstellt. Von der in dem Wasser enthaltenen flüchtigen Säure glaubt er, dafs sie unter Einwirkung gewisser Metalloxyde und der Wärme leicht zu 1 At. Ameisensäure und ½ At. Essigsäure zerfalle. In dem wässerigen Decoct des Destillationsrückstandes unterschied er noch einen Bitterstoff, *Clematitin*

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 83. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 19. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 65; XXVI, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 492.

genannt und als $C_9H_8O_6$ betrachtet, ferner Harze, Gummi, Pflanzenleim und Farbstoff. — Für 100 Th. der Asche giebt er an :

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	PO_5	SO_3	Fe_2O_3	SiO_3	Kohle, Sand u. CO_2
10,32	4,17	8,62	9,18	3,00	14,18	1,88	3,15	4,54	43,51

Walz (1) hat ferner Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Scrophularineen mitgetheilt. Untersuchung von Scrophularineen.

Die frische blühende Pflanze von *Scrophularia nodosa* L. gab bei der Dampfdestillation erst ein neutrales, dann ein sauer reagirendes Destillat, in welchem letzteren Propionsäure nebst wenig Essigsäure enthalten war (längere Zeit aufbewahrte getrocknete Pflanzen gaben ein stärker sauer reagirendes Destillat, worin mehr Essigsäure, und ein stearoptenartiger Körper ging mit über, welchen Walz als *Scrophularosmin* bezeichnet). Nach der Destillation wurde das Kraut mit heifsem Wasser ausgezogen, und das stark sauer reagirende bittere braune Infusum mit einfach-essigs. Bleioxyd ausgefällt (im grüngelben Niederschlag waren an Bleioxyd gebunden aufser unorganischen Säuren Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, eine eisengrünende Gerbsäure, ein brauner Farbstoff, humusartige Säure, Chlorophyllharz und ein in Aether unlösliches gelbrothes Harz); das Filtrat gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag (worin aufser den angeführten Säuren Gummi, Stärkmehl und Pektin), und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Ausfällen des Bleioxyds mittelst kohlens. Natrons mit Gerbsäure einen starken flockigen weifsen Niederschlag, der sich in Weingeist theilweise löste; die weingeistige Lösung gab nach andauerndem Digeriren mit geschlämmtem Bleioxyd, welches die Gerbsäure entzog, eine gelbbraune Tinctur, die bei freiwilligem Verdunsten krystallinische Schuppen eines in Wasser löslichen bitteren, als *Scrophularin* bezeichneten Körpers ausschied. Die frisch getrocknete Pflanze nebst Wurzel gab 7,5 pC. Asche von

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 296; XXVII, 12. 65. 129.

Untersuchung von Scrophularineen.

der Zusammensetzung *A*. — Bei ähnlicher Behandlung der *Scrophularia aquatica* L. fand Walz u. a., dafs die flüchtige Säure hier eine eigenthümliche sei, und in dem Gerbstoffniederschlag unterscheidet er von einem als *Scrophularin* (doch mit dem so bezeichneten Bitterstoff der vorhergehenden Pflanze nicht identischen) benannten, in Wasser löslichen Körper eine in Aether lösliche harzartige Substanz als *Scrophulacrin*. Die getrocknete Pflanze gab 7,8 pC. Asche von der Zusammensetzung *B*. — Die flüchtige Säure in *Linaria vulgaris* Dec. und Bauh. benennt Walz als *Antirrhinsäure*, die auf dem wässerigen Destillat schwimmende fettartige Substanz als *Linarosmin*; einen im Gerbstoffniederschlag enthaltenen, in Aether löslichen Bestandtheil nennt er *Linaracrin*, einen in Wasser löslichen *Linarin*, einen nur in Alkohol löslichen *Linaresin*. Für die Zusammensetzung der Asche der *Linaria vulgaris* giebt Walz die unter *C* angeführten Zahlen. — Das Destillat von *Digitalis grandiflora* enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine fette Säure von höherem Atomgewicht, das Destillat von *Antirrhinum majus* L. Essigsäure, Propionsäure und eine fette Säure von höherem Atomgewicht, das Destillat von *Antirrhinum Cymbalaria* L. Essigsäure und eine eigenthümliche fette Säure. Auch die letzteren Pflanzen wurden in der oben angedeuteten Art untersucht und einzelne Bestandtheile durch besondere Namen unterschieden; wir verschieben die Besprechung derselben bis zur Mittheilung genauerer Angaben über ihre chemischen Eigenschaften. — Für die Zusammensetzung der Asche von *Antirrhinum Cymbalaria* giebt Walz die unter *D* angeführten Zahlen.

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	NaCl	Cl	SO_3	PO_5	CO_2	SiO_3	Kohle u. Sand
A	4,37	13,08	25,49	13,14	1,03	6,21	—	3,09	13,02	15,18	4,55	0,84
B	2,30	—	15,18	5,85	1,29	24,34	—	4,11	25,34	8,00	7,00	7,00
C	17,40	11,05	17,46	3,97	6,05	—	5,02	5,58	13,98	16,42	4,07	—
D	4,93	4,62	24,00	7,92	—	—	2,68 *)	2,78	11,91	12,36	5,46	23,39

*) Salzsäure.

Corydalis bulbosa.

Die von Winckler in *Fumaria officinalis*, von Schödler in *Cetraria islandica*, von Probst in *Glaucium luteum* aufge-

fundene Fumarsäure ist nach Wicke (1) auch in dem Saft von *Corydalis bulbosa* enthalten. Wicke suchte diese Säure in der letzteren Pflanze, weil die Gattungen Fumaria und Corydalis zu derselben Familie, den Fumariaceen, gehören; er erinnert, dafs auch *Glaucium luteum* mit diesen beiden Pflanzengattungen demselben Verwandtschaftskreise angehört. Corydalis bulbosa.

Nach L. A. Buchner (2) enthalten die Blüthenknospen der *Spiraea ulmaria* Salicin, welches als die Quelle der in den Blüthen auftretenden salicyligen Säure zu betrachten ist. Die der Weidenrinde ähnlich schmeckenden Blüthenknospen geben bei der Destillation mit Wasser gewöhnlich nur sehr wenig salicylige Säure, eine reichlichere Menge aber bei Destillation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure. Der mit heifsem Wasser aus diesen Blüthenknospen bereitete, gelbliche, angenehm riechende Auszug gab mit essigs. Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag, welcher eine organische Säure (anscheinend Citronsäure), eisenbläuenden Gerbstoff, gelben Farbstoff, einen harzartigen Körper und eine gummiartige Materie enthielt; das vom Blei mittelst Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wurde beim Abdampfen bräunlich und hinterliefs einen stark süfs und zugleich bitter schmeckenden syrupartigen Rückstand, der sich in Alkohol bis auf einen braunen geschmacklosen Extractivstoff löste; die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine zähe, bittere, mit Schwefelsäure rothe Färbung gebende, bei der Destillation mit zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure aufser Ameisensäure auch Tröpfchen von salicyliger Säure liefernde Masse, ein Gemenge von Zucker und Salicin, welches letztere sich nicht im reinen Zustand daraus erhalten liefs. — Nach dem Spiraea ulmaria.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 225. — (2) Aus den Anzeigen der bayr. Acad. d. Wissensch. in J. pr. Chem. LIX, 51; N. Repert. Pharm. II, 1; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 284; Pharm. Centr. 1853, 234; Instit. 1853, 339; J. pharm. [3] XXIII, 321; XXIV, 73; Pharm. J. Trans. XIII, 87. Vgl. Jahresber. f. 1852, 689 f.

Verblühen ist sowohl die salicylige Säure als der sie liefernde bittere Stoff gröfstentheils verschwunden. Auch die Blätter der *Spiraea ulmaria* enthalten neben viel Gerbstoff eine geringe Menge der Substanz, die mit chroms. Kali und Schwefelsäure salicylige Säure giebt.

Pinus sylvestris. Kawalier (1) untersuchte die verschiedenen Theile der *Pinus sylvestris;* das Material der Untersuchung entnahm er 60 bis 80 Jahre alten Bäumen.

Die *Nadeln* wurden zerschnitten mit 40 grädigem Weingeist ausgekocht, das Decoct im Wasserbade der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser vermischt und die dunkelgrüne gelbliche Harzmasse (*A*) von der wässerigen etwas trüben Flüssigkeit (*B*) getrennt.

Die in Alkohol und in Aether lösliche Harzmasse *A* wurde in 40 grädigem Weingeist gelöst, die Lösung mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd gefällt und der Niederschlag (*C*) von der Flüssigkeit (*D*) getrennt. — Der mit Weingeist ausgewaschene und dann mit Weingeist angerührte Niederschlag *C* wurde mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erhitzt und siedendheifs abfiltrirt, die aus dem Filtrat beim Erkalten sich abscheidenden gelblich-weifsen Flocken durch Behandlung der Lösung in heifsem Weingeist mit Thierkohle und wiederholtes Lösen des beim Erkalten sich Ausscheidenden in heifsem Weingeist gereinigt. Die so erhaltene, als *Ceropinsäure* bezeichnete Substanz ist weifs und leicht zerreiblich, besteht aus mikroscopischen Krystallen, ist bei 100° vollkommen flüssig und erstarrt zu einer wachsartigen Masse; Kawalier drückt ihre Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume) aus durch $C_{36}H_{34}O_5$, die eines durch Fällen der heifsen weingeistigen Lösung der Ceropinsäure mittelst essigs. Baryts erhaltenen, im leeren Raume getrockneten Barytsalzes durch BaO, 2 $C_{36}H_{34}O_5$. —

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 344; J. pr. Chem. LX, 321; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 360; Pharm. Centr. 1853, 705. 724.

Die Flüssigkeit *D* wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit; aus dem gelben Filtrat (das Chlorophyll blieb beim Schwefelblei) schied sich bei dem Abdestilliren des Weingeists ein halbflüssiges Harz aus, welches sich beim Schütteln mit Kalilauge und viel Wasser zu einer klaren braunen Flüssigkeit löste, die mit wässerigem Chlorcalcium vermischt einen körnigen hellgelben Niederschlag (*E*) und eine überstehende Flüssigkeit (*F*) gab. Aus der Flüssigkeit *F* fällte schwach überschüssig zugesetzte Salzsäure hellgelbe Flocken, die durch Lösen in verdünntem wässerigem Kali, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und Fällen des Filtrats mit Salzsäure rein weifs erhalten wurden; Kawalier betrachtet diese als *chinovige Säure* bezeichnete Substanz (im leeren Raum getrocknet) als $C_{24}H_{19}O_{8}$ (einem durch Fällung der Lösung in Kalkwasser mit salpeters. Silberoxyd erhaltenen, weifsen, beim Erhitzen verpuffenden Silbersalz giebt er, nach dem Trocknen im leeren Raume, die Formel 5 AgO, $C_{24}H_{19}O_{8}$) und erinnert daran, dafs sie 1 O weniger und 1 H mehr enthalte als 2 Aeq. Chinovasäure $C_{12}H_{9}O_{3}$; die Fichtennadeln enthalten indefs nur sehr wenig chinovige Säure. Der Niederschlag *E* löste sich grofsentheils in Aether; aus der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand mit 40grädigem Weingeist geschüttelt (wobei viel Kalk mit wenig Harz zurückblieb), aus der Lösung der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wo sich Kalk löste und ein bräunlich-gelbes weiches Harz zurückblieb. Letzteres Harz ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{50}H_{40}O_{6}$ (Kawalier hält es jedoch für wahrscheinlich, dafs es ein Gemenge sei); beim Destilliren mit Kalkhydrat gab es ein flüchtiges Oel, dessen erste Portion mit Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet 84,9 pC. Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff, dessen zweite Portion eben so behandelt 85,9 pC. Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff enthielt, und welches wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt ein flüch-

Pinus sylvestris.

Pinus sylvestris. tiges Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ lieferte; beim Auftröpfeln auf, in einer Retorte auf 220° erhitzten Natron-Kalk gab jenes Harz ein dickflüssiges, fast farbloses Destillat, welches nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium 81,25 pC. Kohlenstoff und 11,75 Wasserstoff enthielt, während der Rückstand in der Retorte beim Behandeln mit Wasser eine Lösung gab, aus welcher Salzsäure ein in Alkohol und verdünnten alkalischen Flüssigkeiten leichtlösliches Harz mit 72,6 pC. Kohlenstoff und 9,8 Wasserstoff (nach dem Reinigen und Trocknen im leeren Raume) fällte, und einen in Wasser unlöslichen Rückstand liefs, welcher nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein in Aether leicht lösliches, in Alkohol schwer lösliches, in alkalihaltigem Wasser fast unlösliches, nach dem Reinigen hellgelbes Harz mit 79,1 pC. Kohlenstoff und 10,9 Wasserstoff (nach dem Trocknen im leeren Raume) gab.

Die trübe wässerige Flüssigkeit *B* (S. 570) liefs sich erst nach Zusatz einiger Tropfen einfach-essigs. Bleioxyds klar filtriren; das Filtrat gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag (*G*); das Filtrat von diesem wurde in der Siedehitze mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt und nach dem Erkalten der Niederschlag (*H*) von der Flüssigkeit (*I*) getrennt. — Die Flüssigkeit *I* wurde mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Filtrat in einem Kohlensäurestrom eingedampft. Bei Behandlung des Rückstands von Extractconsistenz mit einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether löste sich ein als *Pinipikrin* bezeichneter Körper auf; das ungelöst Bleibende löste sich bei Behandlung mit starkem Weingeist gröfstentheils und diese Lösung gab Krystalle von Zucker (bei 100° getrocknet $C_{12}H_{11}O_{11}$), welcher in den Fichtennadeln reichlich enthalten ist, während nur wenig ungelöst blieb, was Kawalier als Erdsalze unreiner *Citronsäure* oder einer ähnlich zusammengesetzten Säure betrachtet. Das *Pinipikrin* wurde durch wiederholtes Behandeln mit ätherhaltigem wasserfreiem Alkohol und Beseitigen des darin Unlöslichen ge-

Pinus sylvestris.

reinigt; aus dieser Lösung durch Verdunsten abgeschieden ist es ein licht-gelbbrauner, amorpher, intensiv-bitterer, in Alkohol, in einer Mischung von Alkohol und Aether und in Wasser löslicher, in reinem Aether unlöslicher, zu einem gelben Pulver zerreibbarer Körper, welcher nach Kawalier im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung $C_{44}H_{36}O_{22}$ hat, bei 55° weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° vollkommen flüssig und durchsichtig wird (die erkaltete Masse ist spröde und leicht zu einem sehr hygroscopischen Pulver zerreibbar). Das Pinipikrin giebt in wässeriger Lösung mit etwas Schwefelsäure erwärmt ein mit dem Wasser übergehendes Oel, welches frisch bereitet schwach gelblich ist, aber den Sauerstoff der Luft unter Bräunung rasch absorbirt (Kawalier betrachtet das unveränderte Oel als *Ericinol* (1) $C_{20}H_{16}O_2$; gebräuntes Oel ergab die Zusammensetzung $C_{60}H_{48}O_{10} = 3\ C_{20}H_{16}O_2 + 4\ O$), und im Destillations-

(1) Jahresber. f. 1852, 685. 687. 688. — Rochleder und R. Schwarz haben in einer Nachschrift zu Kawalier's Untersuchung (Wien. Acad. Ber. XI, 371; Pharm. Centr. 1853, 861) noch Folgendes über das *Ericolin* mitgetheilt, aus welchem das Ericinol unter denselben Verhältnissen wie aus dem Pinipikrin entsteht. Sie stellten das Ericolin aus *Ledum palustre* dar. Das wässerige Decoct der Blätter und Zweige dieser Pflanze wurde filtrirt und mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der gelbe Niederschlag und dann das beim Abdestilliren des Wassers sich ausscheidende Bleisalz beseitigt, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit, zur Extractdicke eingedampft, und dieser Rückstand mit einer Mischung von wasserfreiem Weingeist und Aether behandelt, wo sich das Ericolin löste und ein zuckerhaltiger Rückstand blieb. Der aus der alkoholisch-ätherischen Lösung erhaltene honigdicke Rückstand wurde wiederholt mit der Mischung von Alkohol und Aether behandelt, bis er darin vollständig löslich war. Das so dargestellte, bei 100° getrocknete Ericolin war intensiv bitter, braungelb, klebend, und seine Zusammensetzung drücken Rochleder und Schwarz durch $C_{68}H_{55}O_{41}$ aus, wonach es unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser zu 1 Aeq. Ericinol $C_{20}H_{16}O_2$ und 4 Aeq. Zucker $C_{12}H_{10}O_{10}$ zerfallen könne. Durch Behandlung des Ericolins mit verdünnter Schwefelsäure erhielten sie auch neben Ericinol und einem daraus sich bildenden Harz eine Flüssigkeit, welche einen gegen alkalische Kupferoxydlösung sich wie Zucker verhaltenden Körper enthielt.

Pinus sylvestris. rückstand ist ein schwarzbraunes, gepulvert rothbraunes sprödes Harz (nach Kawalier bei 100° getrocknet $C_{30}H_{18}O_7$ oder $C_{60}H_{36}O_{14} = 3\ C_{20}H_{16}O_2 - 12\ H + 8\ O$) und in der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit ein Zucker enthalten, welcher letztere sich nicht krystallinisch darstellen liefs und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ ergab; Kawalier betrachtet die Zersetzung des Pinipikrins durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme als ausgedrückt durch die Gleichung $C_{44}H_{36}O_{22} + 4\ HO = 2\ C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{16}O_2$. — Der Niederschlag *G* (S. 572) löste sich gröfstentheils in mit dem 8fachen Volum Wasser verdünnter Essigsäure, und die Lösung gab mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welchen Kawalier (nach dem Trocknen bei 100°) als $3\ PbO + (2\ C_{14}H_6O_7 + HO)$ betrachtet; die daraus mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene organische Säure ergab nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_7 + 2\ HO$. Kawalier bezeichnet dieselbe als *Oxypinotannsäure*. Diese Säure ist zerrieben ein bräunlich-graues Pulver, geruchlos, von stark zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und in Weingeist leicht löslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, durch einfach-essigs. Bleioxyd citrongelb, durch dreibasisch-essigs. Bleioxyd isabellfarben gefällt, giebt mit schwefels. Kupferoxyd auf Zusatz von etwas Ammoniak einen dunkel-grünbraunen, in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslichen Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd keine Fällung, aber nach Zusatz von etwas Ammoniak braunrothe Färbung und beim Erwärmen Ausscheidung von metallischem Silber, mit Barytwasser gelbe Färbung und beim Erhitzen einen flockigen rothbraunen Niederschlag, fällt weder weins. Antimonoxyd-Kali noch Leimlösung, wird mit Ammoniak versetzt intensiv gelb und bräunt sich dann rasch unter Absorption des Sauerstoffs der Luft, wird mit Salzsäure gekocht ins Carminrothe ziehend und trübe, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt gleichfalls roth und auf Zusatz von Wasser schei-

den sich dann Flocken aus. — Der chromgelbe Niederschlag *H* (S. 572) enthält eine von Kawalier als *Pinitannsäure* bezeichnete Säure, welche durch Zersetzen des mit Wasser angerührten Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats in einem Kohlensäurestrome dargestellt wurde. Die Pinitannsäure wird von Kawalier im freien Zustand (wie getrocknet?) als $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_6O_6 + 2\ HO$ betrachtet; sie ist getrocknet und zerrieben ein röthlich-gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, wird bei 100° weich und klebrig, bläht sich bei 130° auf, giebt zwischen 160 und 200° ein schwach saures wässeriges Destillat, wird bei 240° fest und giebt stärker erhitzt ein dickes braunes theerartig riechendes Destillat, das bei der Rectification mit Wasser ein brenzlich riechendes flüchtiges Oel und einen pechartigen Rückstand giebt. Die gelbe wässerige Lösung der Pinitannsäure schmeckt schwach bitterlich, zusammenziehend; sie färbt, mit etwas Zinnchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Wollenzeuge schön und dauerhaft gelb; sie fällt die Lösungen von Leim oder weins. Antimonoxyd-Kali nicht; sie wird durch Barytwasser weder in der Kälte noch beim Sieden gefällt; sie wird durch Ammoniak nicht verändert, aber die ammoniakhaltige Flüssigkeit wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption rothbraun; sie wird durch Eisenchlorid dunkel-rothbraun gefärbt; sie giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen schon in wenig freier Essigsäure leicht löslichen gelben, mit basisch-essigs. Bleioxyd einen citron- bis chromgelben Niederschlag, mit schwefels. Kupferoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak einen graugrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd erst nach Zusatz von etwas Ammoniak eine graue, sich leicht unter Ausscheidung von Silber zersetzende Fällung; sie giebt concentrirt mit Zinnchlorid keinen, sehr verdünnt damit einen blaſsgelben chlorhaltigen Niederschlag; sie trübt sich, nach Zusatz von etwas Salzsäure erhitzt, sogleich. Die

Pinus sylvestris.

Pinus sylvestris. Lösung in wenig Wasser läfst sich mit concentrirter Schwefelsäure, wenn Temperaturerhöhung vermieden wird, ohne Zersetzung mischen, und Wasser scheidet dann unveränderte Pinitannsäure in gelben Flocken ab; trat Erwärmung ein, so ist die Mischung rothbraun und Wasser fällt daraus ziegelrothe bis braunrothe Flocken, welche nach Kawalier aus der Pinitannsäure durch Wasserentziehung enstanden sind (einem solchen dunkel-rothbraunen, bei 100° getrockneten Product legt er die Zusammensetzung $C_{42}H_{20}O_{20} = C_{14}H_8O_8 + 2\ C_{14}H_6O_6$ bei).

Die mit Weingeist erschöpften Fichtennadeln gaben beim Kochen mit Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt war, ein schmutzig-grünlichbraunes Decoct; Salzsäure fällte daraus rothbraune gallertartige Flocken, die durch Auskochen mit Weingeist und Fällen der mit Weingeist versetzten Lösung in kalihaltigem Wasser mittelst Salzsäure gereinigt wurden. Diese gallertartige, ein röthlich-braunes Pulver gebende, in fast allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme alkalischer, unlösliche Substanz betrachtet Kawalier (nach dem Trocknen bei 100°) als $C_8H_5O_5$.

Die von der Borke gereinigte *Rinde* des oberen Theils der Stämme wurde mit warmem Aether ausgezogen; der grüne Auszug erstarrte nach dem Abdestilliren des gröfseren Theils des Aethers zu einer salbenartigen Masse, welche nach dem Lösen in heifsem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle beim Erkalten des Filtrats Flocken einer wachsartigen Substanz gab; Kawalier fand für letztere (im leeren Raume getrocknet) $C_{36}H_{32}O_5$, hält sie jedoch für unreine *Ceropinsäure* (S. 570).

Die Rinde wurde mit 40grädigem Weingeist ausgekocht, das Decoct nach dem Eindampfen und Erkalten von einem mit der vorstehend beschriebenen wachsartigen Substanz identischen Körper abfiltrirt, und das Filtrat nach dem Verdunsten des gröfsten Theils des Weingeists mit Wasser vermischt. Die trübe Mischung gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag (*K*), welcher von der über-

stehenden Flüssigkeit (*L*) getrennt wurde. Der Niederschlag *K* wurde mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, in welcher er sich gröfstentheils, unter Hinterlassung eines rothbraunen klebrigen Rückstands (*M*), löste. Die filtrirte Lösung gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, aus welchem durch Anrühren mit Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats in einem Kohlensäurestrom eine von Kawalier als *Pinicortannsäure* bezeichnete und (im leeren Raume getrocknet) als $C_{32}H_{19}O_{23} = 2\ C_{16}H_9O_{11} + HO$ betrachtete Substanz erhalten wurde. Die Pinicortannsäure ist rothbraun und löst sich nach dem Trocknen nur schwer in Wasser; ihre wässerige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen der fein zerriebenen Pinicortannsäure mit salzsäurehaltigem Wasser wird sie zu einem lebhaft rothen Pulver, nach Kawalier unter Verlust der Elemente des Wassers (dem im leeren Raume getrockneten Product legt er die Zusammensetzung $C_{48}H_{25}O_{31} = C_{16}H_9O_{11} + 2\ C_{16}H_8O_{10}$ bei). — Der rothbraune klebrige Rückstand *M* wurde mit starkem Weingeist und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das Filtrat verdunstet. Die hier zurückbleibende schwarzbraune klebrige Masse bezeichnet Kawalier als *Pinicorretin*, und hält sie nach der Analyse einer durch Fällen der Lösung in ammoniakhaltigem Wasser mittelst Chlorbaryum dargestellten rothbraunen Barytverbindung, die er (nach dem Trocknen im leeren Raume) als 4 BaO, 3 $C_{24}H_{19}O_5$ betrachtet, für isomer mit der chinovigen Säure (S. 571). — Aus der Flüssigkeit *L* fällte basisch-essigs. Bleioxyd einen schmutzig-gelben Niederschlag, welcher von der überstehenden Flüssigkeit (*N*) getrennt wurde; Kawalier betrachtet diesen Niederschlag (nach dem Trocknen im leeren Raume) als 3 PbO + 3 $C_{16}H_7O_7$, 2 HO, und die durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedene, aus dem Filtrat durch Verdunsten in einem Kohlensäurestrom erhaltene Säure (eben so getrocknet) als 2 $C_{16}H_7O_7$ + 3 HO. Letztere Säure nennt er *Cortepinitannsäure;* sie giebt ein lebhaft

Pinus sylvestris.

Pinus sylvestris. rothes Pulver, und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid intensiv-grüne Färbung. — Die beinahe farblose Flüssigkeit *N* hinterliefs, mittelst Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet, einen honigdicken Rückstand, welcher an eine Mischung von wasserfreiem Weingeist und Aether etwas *Pinipikrin* (S. 572) abgab; das ungelöst Bleibende war (wegen etwas Verunreinigung schwierig krystallisirender) Zucker, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Die mit Weingeist erschöpfte Rinde gab mit ätzkalihaltigem Wasser ein rothbraunes Decoct, aus welchem Salzsäure Flocken einer rothen Gallerte fällte. Letztere, mit Weingeist ausgekocht und bei 100° getrocknet, ist nach Kawalier $C_{16}H_{10}O_{12}$, ihre Barytverbindung (durch Lösen der Gallerte in ammoniakhaltigem Wasser, Fällen mit Chlorbaryum und Trocknen des flockigen Niederschlags bei 100° dargestellt) BaO, $C_{16}H_{12}O_{14}$.

Die mechanisch möglichst gereinigte und grob zerstofsene *Borke* des Stammes wurde mit 40grädigem Weingeist ausgekocht; aus dem siedend filtrirten Decoct schied sich theils schon beim Erkalten, theils nach dem Abdestilliren des gröfseren Theils des Weingeists eine wachsartige Substanz aus, die durch Mischen ihrer siedenden weingeistigen Lösung mit siedender weingeistiger Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd, siedend heifs Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff in das erkaltete Filtrat, Erkalten- und Verdunstenlassen der heifs filtrirten Flüssigkeit gereinigt wurde, und dann weifs und schmelzbar ist und zu einer dem Wachs ähnlichen Masse erstarrt; sie wird von Kawalier nach dem Trocknen im leeren Raume als isomer mit der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ betrachtet. — Die von der wachsartigen Substanz getrennte Flüssigkeit gab mit Wasser und dann mit einfach-essigs. Bleioxyd vermischt einen in verdünnter Essigsäure gröfstentheils löslichen, röthlich-braunen Niederschlag, in welchem nach Kawalier wesentlich *Cortepinitannsäure* (S. 577) enthalten ist. Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit gab mit basisch-essigs.

Bleioxyd einen schmutzig-gelben, beim Kochen roth werdenden Niederschlag, welcher (im leeren Raume getrocknet) neben 55 pC. Bleioxyd eine Substanz $C_{16}H_9O_9$ enthielt; letztere Substanz, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und nimmt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung an der Luft Sauerstoff auf, ohne ihr Ansehen wesentlich zu ändern. — Das weingeistige Decoct der Borke enthält auch noch etwas *Pinipikrin* (S. 572), aber keinen Zucker. Pinus sylvestris.

Die mit Weingeist erschöpfte Borke gab mit ätzkalihaltigem Wasser ein dunkelrothes Decoct, aus welchem Salzsäure eine rothbraune gallertartige Substanz fällte. Letztere wurde durch Ausziehen mit Aether und Auskochen mit Weingeist (welche Lösungsmittel einen mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung gebenden, von Kawalier als durch Sauerstoffaufnahme veränderte Gerbsäure betrachteten Körper auszogen), Lösen in verdünntem Kali und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt, und ergab dann die Eigenschaften und (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_{10}$ der gallertartigen Substanz aus den Fichtennadeln (S. 576). — Die von Stähelin und Hofstetter (1) in verschiedenen Rinden als Bestandtheil angenommene und als *Phlobaphen* bezeichnete Substanz ist nach Kawalier kein eigenthümlicher Körper (vgl. S. 580).

Das von Borke und Rinde befreite *Holz* gab mit Weingeist ein Decoct, in welchem Harz und etwas ätherisches Oel enthalten waren; nach dem Erschöpfen mit Weingeist gab es an kalihaltiges Wasser noch etwas Harz und gallertartige Substanz ab. Weder in dem weingeistigen noch in dem alkalischen Auszug waren Pinipikrin oder Zucker oder Gerbsäuren enthalten.

Wittstein (2) hat gleichfalls einige Angaben über die Rinde und das Holz von *Pinus sylvestris* mitgetheilt. —

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 63; Berzelius' Jahresber. XXV, 688. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 10; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 12.

Pinus sylvestris.

Den in Wasser unlöslichen Theil der in dem weingeistigen Auszug der *Rinde* enthaltenen Substanzen betrachtet er als *Phlobaphen* (vgl. S. 579); er giebt als weitere Bestandtheile an einen mit dem des Holzes wahrscheinlich übereinstimmenden Bitterstoff, Gerbsäure, Ameisensäure, oxals. Kalk; Stärkmehl fand er darin nicht. — Das *Holz* der ausgewachsenen Fichten enthält nach ihm einen eigenthümlichen, den Harzen sich nähernden Bitterstoff, welchen Wittstein zu den Säuren rechnet, als *Pityxylonsäure* bezeichnet und in Verbindung mit Bleioxyd (bei 110° getrocknet) als $C_{25}H_{20}O_8$ betrachtet; ferner Ameisensäure, zuweilen Spuren von Benzoësäure, keine oder nur schwache Spuren von Gerbsäure, kein Stärkmehl. — Wittstein untersuchte ferner die Asche der Rinde auf Sandboden (dem Hauptsmoor bei Bamberg) gewachsener Fichten von verschiedenem Alter (*a* 220, *b* 172, *c* 135 Jahre alt) und die Asche des Holzes derselben Stämme (*A*, *B*, *C*). Der Aschengehalt bezieht sich auf bei 100° getrocknete Substanz :

	Aschenprocente	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
a	1,13	1,78	0,82	22,81	1,58	10,12	6,48	—	0,15	1,43	5,34	32,56	16,93
b	1,98	2,12	1,21	36,40	1,01	4,49	2,12	0,51	0,11	0,42	6,78	24,11	20,71
c	2,92	0,74	0,27	41,72	0,63	3,08	0,34	—	0,05	—	7,17	15,08	30,91
A	0,45	7,04	4,43	24,63	5,28	0,92	4,92	—	0,36	2,03	3,84	30,30	16,26
B	0,58	12,23	3,45	38,21	3,71	0,72	1,91	0,06	0,56	1,90	2,72	14,40	20,12
C	0,42	2,78	3,29	35,81	6,79	0,26	7,76	0,16	0,47	1,34	6,50	11,87	22,98

Dafs die Thonerde früher übersehen oder ihr Vorkommen in der Asche geleugnet wurde, betrachtet Wittstein als eine Folge der zur Untersuchung gewählten Methoden.

Asche von Kartoffelknollen.

J. Moser (1) untersuchte die Asche von zwei aus der Lombardei stammenden Arten Kartoffelknollen. Die eine Art (*a*) enthielt 76,03 pC. Wasser und gab 1,04 pC. der frischen oder 4,33 pC. der trockenen Substanz an kohlefreier Asche; die andere Art (*b*) enthielt 80,14 pC. Wasser und gab 1,15 pC. der frischen oder 5,80 pC. der trockenen Substanz an Asche. Die Asche selbst enthielt, nach Abzug der Kohlensäure :

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 667; J. pr. Chem. LXI, 321.

	KCl	NaCl	KO	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3	Mn
a	1,10	2,91	66,56	0,79	1,59	3,66	17,55	4,56	1,35	Spur
b	4,11	3,09	63,55	0,45	1,80	4,26	18,58	3,92	0,24	Spur

Asche von Cichorienwurzeln,

Th. Anderson (1) untersuchte die Aschen zweier Arten von Cichorienwurzel (*a* in Yorkshire, *b* zu Garscube bei Glasgow gewachsen), deren Zusammensetzung sich sehr verschieden ergab. *a* enthielt 18,01 pC. Wasser, und in der trocknen Substanz 3,64 pC. Asche und 1,60 pC. Stickstoff; *b* enthielt 80,58 pC. Wasser und in der trocknen Substanz 6,77 pC. Asche und 1,48 pC. Stickstoff. Die Analyse der Asche ergab, nach Abzug von Sand, Kohle und Kohlensäure :

	SiO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	PO_5	KO	NaO	NaCl	KCl
a	4,42	0,77	10,09	6,73	15,24	16,21	34,65	8,92	2,98	—
b	1,29	1,05	7,90	4,09	6,23	13,00	55,27	—	8,86	2,81

Rhabarberwurzeln,

R. Brandes (2) untersuchte nach Wackenroder's Methoden (3) die unorganischen Bestandtheile *A* einer russischen, *B* einer chinesischen, *C* einer älteren und *D* einer jüngeren österreichischen (zu Bilitz cultivirten) Rhabarberwurzel. Die lufttrockenen Wurzeln enthielten

	A	*B*	*C*	*D*
Wasser	5,08 pC.	8,22 pC.	9,0 pC.	11,2 pC.
Asche	18,2	8,82	5,8	5,54

Die Asche aus 100 Th. der trockenen Wurzeln enthielt :

			A	*B*	*C*	*D*
In Wasser	löslich	Chlorkalium	0,196	0,420	0,145	0,020
		Kali	0,280	0,215	0,840	2,525
		Kalk	0,980	—	—	—
		Magnesia	Spur	Spur	Spur	Spur
		Schwefelsäure	—	—	0,445	0,250
	unlöslich	Eisenoxyd	0,100	0,115	0,125	0,140
		Thonerde	0,008	0,015	0,060	0,015
		Kalk	8,388	4,095	1,635	0,605
		Magnesia	0,244	0,195	0,355	0,325
		Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur
		Phosphorsäure	0,860	0,265	0,755	0,570
		Kieselerde	0,012	0,025	0,085	0,015
		Summe	11,068	5,345	4,395	4,468

Salix vitellina.

E. Reichardt (4) hat, in dem Wesentlichen nach

(1) Aus Journ. of Agric. and the Transact. of the Highland Agric. Soc. of Scotland, Juli 1853, p. 61 in Pharm. Centr. 1853, 525. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 269; Pharm. Centr. 1853, 739. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 267. 277.

Asche von Salix vitellina.

Wackenroder's Methode (1), die unorganischen Bestandtheile der Blätter und des Holzes nebst der Rinde von *Salix vitellina* im Frühjahr und Herbst untersucht. — Einjährige Stengel mit grünen Blättern, am 17. September 1851 gesammelt, ergaben ein Verhältnifs der Blätter zum Holz nebst Rinde wie 0,66 zu 1. Im Frühling, am 22. Juni 1852 gesammelte frische Triebe ergaben das Verhältnifs der Blätter zum Holz nebst Rinde wie 4,03 zu 1.

1000 Theile *frischer* Substanz enthalten :

		Im Herbst		Im Frühjahr	
		Blätter	Holz u. Rinde	Blätter	Holz u. Rinde
Wasser		684,0	606,7	758,1	809,7
und an unorganischen Bestandtheilen :					
in Wasser löslich	KCl	0,48	0,11	0,10	0,19
	KO	10,17	3,78	4,52	4,88
	CaO	0,12	0,07	0,07	0,35
	MgO	Spur	Spur	0,07	Spur
	SO_3	1,43	0,30	1,97	2,02
	PO_5	0,03	0,02	0,02	0,15
in Wasser unlöslich	Fe_2O_3	0,24	0,06	0,14	0,38
	Al_2O_3	0,05	0,03	0,03	0,06
	CaO	8,04	4,58	3,46	2,52
	MgO	1,18	0,68	0,90	0,50
	MnO	0,07	0,08	0,02	0,12
	PO_5	2,59	1,45	1,62	3,15
	SiO_3	0,39	0,01	0,08	0,04
	Sand	0,84	0,13	0,25	0,23
Summe		25,61	11,31	13,22	14,08

Wie sich Reichardt diese Substanzen in näheren Bestandtheilen enthalten denkt, geht aus folgender Tabelle hervor.

1000 Theile frischer Substanz enthalten :

KCl	0,48	0,11	0,10	0,19
KO, CO_2	12,66	5,15	3,34	3,35
MgO, CO_2	2,46	1,40	2,01	0,01
CaO, CO_2	9,13	5,35	3,05	—
MnO, CO_2	0,11	0,14	0,03	0,19
KO, SO_3	2,84	0,49	4,14	3,87
CaO, SO_3	0,21	0,13	0,11	0,41
Fe_2O_3, PO_5	0,45	0,11	0,26	0,73
Al_2O_3, PO_5	0,12	0,08	0,07	0,14
3 CaO, PO_5	5,06	2,97	3,20	5,01
3 MgO, PO_5	—	—	—	1,04
CaO, SiO_3	0,62	0,02	0,13	—
MgO, SiO_3	—	—	—	0,06
Summe	34,14	15,95	16,45	14,99

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572.

Wir verweisen hinsichtlich der zahlreichen tabellarischen Anhaltspunkte zu weiteren Vergleichungen, die Reichardt gegeben hat, auf die Abhandlung, und theilen hier nur noch eine Zusammenstellung über den Wechsel der Zusammensetzung der Zweige des Weidenbaums im Frühjahr und Herbst mit. 1000 Th. frischer Zweige des Weidenbaums bestehen aus

Asche von Salix vitellina.

	Im Frühjahr		Im Herbst	
	Blätter	Holz mit Rinde	Blätter	Holz mit Rinde
	801,34	198,66	396,86	603,14
und diese enthalten				
Vegetationswasser . .	607,49	160,85	271,46	365,93
Trockene Substanz .	193,85	37,81	125,40	237,22
Kohle	57,69	11,61	42,00	62,57
Asche	6,68	1,58	7,11	5,79

Es verhalten sich

	Im Frühjahr		Im Herbst	
	Holz mit Rinde	Blätter	Holz mit Rinde	Blätter
Vegetationswasser . .	1 :	3,78	1 :	0,74
Organische Bestandth.	1 :	5,18	1 :	0,49
Unorganische „	1 :	4,43	1 :	1,41

Von den allgemeineren Bemerkungen und Schlufsfolgerungen Reichardt's heben wir folgende hervor. Gegen den Herbst hin häufen sich die unorganischen Bestandtheile in den Blättern beträchtlich an, während die unorganischen Bestandtheile in Holz und Rinde im Frühjahr und im Herbst beinahe gar nicht in der Summe differiren. In der Asche der herbstlichen Organe treten besonders die Mengen von kohlens. Salzen, herrührend von der Zerstörung pflanzensaurer Salze, auf. Unter den Basen erscheinen als die wichtigsten Kali und Kalk; Natron fehlt. Schwefelsäure findet sich im Herbste weit mehr als im Frühling. — Das Vegetationswasser ist im Herbste in weit geringerer Menge, als im Frühlinge, vorhanden, und diese Verminderung ist vorzugsweise in der Zunahme der organischen Substanz begründet. — Den Unterschied in den Quantitäten der Salze zu Anfange und zu Ende der Vegetationsperiode erklärt Reichardt aus der gröfseren oder geringeren Löslichkeit der Salze und der Thätigkeit des Organismus; im Frühling werden vorzugsweise die leicht löslichen Salze zugeführt, die schwerer löslichen Salze werden erst bei längerer

Asche von Salix vitellina.

Dauer der Vegetation in die äufseren Organe der Pflanze übergeführt. — Hinsichtlich der unorganischen Bestandtheile spricht Reichardt als allgemeine Schlufsfolgerungen aus: 1) das Verhältnifs der unorganischen Bestandtheile einer Pflanze unter einander richtet sich einfach nach der Löslichkeit der Salze im Allgemeinen mit besonderer Rücksicht der Bildung der pflanzensauren Salze; 2) die Vermehrung der kohlens. Salze im Herbst ist eine nothwendige Folge der Dauer der Vegetation, in der Pflanze sind sie meistens als pflanzensaure anzunehmen; 3) die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen finden sich im Herbst, also zu Ende der jährlichen Vegetationsperiode, auffallend in den Blättern und der Rinde, mithin in den äufseren Organen der Pflanzen angehäuft. Bezüglich der organischen Substanz (der verbrennlichen Theile) schliefst Reichardt, dafs sie — im Gegensatz zu den unorganischen Bestandtheilen, die in den zu Ende der Vegetationsperiode abfallenden Organen sich anhäufen — sich am meisten in den die Vegetationsperiode überlebenden oder bleibenden Organen vermehrt.

Reichardt (1) hat ferner die unorganischen Bestandtheile der Weidenrinde für sich untersucht. Die untere starke (ältere; *A*) und die obere dünne (jüngere; *B*) Rinde eines etwa fünfjährigen Weidenbaums wurden gegen Ende October 1852 gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° untersucht; 1000 Theile trockener Substanz ergaben an Asche:

In Wasser			*A*		*B*	
löslich	KCl	0,34		0,13	
	CaO, SO_3	1,90		2,16	
	$3\,CaO, PO_5$	0,04		0,13	
	CaO, CO_2	4,40		11,02	
	KO, CO_2	7,82		11,02	
			14,50		24,46
unlöslich	Fe_2O_3, PO_5	2,85		0,84	
	Al_2O_3, PO_5	0,39		0,46	
	$3\,CaO, PO_5$	1,52		4,25	
	CaO, SiO_3	0,99		0,74	
	CaO, CO_2	41,93		41,72	
	MgO, CO_2	3,25		4,24	
	MnO, CO_2	0,12		1,13	
			51,04		53,39
Summe			65,54		77,85

Im Ganzen

	A	*B*
KCl	0,34	0,13
KO, CO_2	7,82	11,02
MgO, CO_2	3,25	4,24
MnO, CO_2	0,12	1,13
CaO, CO_2	46,33	52,74
CaO, SO_3	1,90	2,16
CaO, SiO_3	0,99	0,74
$3\,CaO, PO_5$	1,56	4,38
Al_2O_3, PO_5	0,39	0,46
Fe_2O_3, PO_5	2,85	0,84
	65,54	77,85

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 19; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 566.

Asche von Salix vitellina.

Reichardt findet hiernach die schon früher gemachte Erfahrung bestätigt, dafs im Allgemeinen die jüngeren Rinden im trockenen Zustand mehr unorganische Bestandtheile enthalten, als die älteren, und dafs die Kalisalze und schwefels. Salze in den jüngeren Organen in gröfserer Menge vorkommen, als in denselben älteren Organen, wenn beide in völlig getrocknetem Zustande mit einander verglichen werden.

Erica carnea, Calluna vulgaris.

Röthe (1) untersuchte *a* eine Bodenart aus der Lechthal-Ebene, *b* eine Bodenart von den dieselbe begrenzenden Hügelreihen; in 100 lufttrockenem Boden fand er an Wasser, Humus und in Salzsäure löslichen Bestandtheilen :

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Humus	Wasser
a	0,55	—	0,11	—	—	37,16	16,67	2,19	7,65
b	2,85	0,02	4,71	0,14	0,09	—	—	3,07	13,20

Der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure war bei *a* eisenhaltiger Sand, bei *b* Thon mit beigemengten Quarzkörnern und Glimmerblättchen. — Röthe untersuchte ferner die Asche von auf *a* gewachsener *Erica carnea* L. (im Juni gesammelt verlor die Pflanze bei 100° 48,75 pC. Wasser, und der bei 100° getrocknete Rückstand gab 2,66 pC. Asche *A*) und von auf *b* gewachsener *Calluna vulgaris* Salisb. (die Ende August gesammelte Pflanze verlor bei 100° 55,55 pC. Wasser, und der bei 100° getrocknete Rückstand gab 6,35 pC. Asche *B*). Die Zusammensetzung der Aschen ergab sich, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	PO_5	SO_3	NaCl	SiO_3
A	21,95	1,46	32,07	14,28	3,44	Spur	5,48	5,44	3,57	12,38
B	10,65	0,86	12,02	6,70	4,95	4,08	10,89	1,78	—	48,08

verschiedenen Bromus-Arten.

Orth und Staněk (2) untersuchten die Asche der Halme und Blätter von *Bromus inermis*, *asper*, *pubescens*, *laxus*, *Biebersteinii*, *canadensis* und *multiflorus*, zu gleichen Theilen zusammengemischt. 100 Theile des lufttrockenen Materials gaben 8,48 Asche, von der Zusammensetzung (nach Abzug von Kohle und Kohlensäure) :

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 118; J. pr. Chem. LX, 252. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 274; J. pr. Chem. LX, 442; Pharm. Centr. 1853, 879.

SiO_3	PO_5	SO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	NaCl
35,96	10,28	4,89	7,69	5,50	1,17	9,30	21,42	3,79

13,8 pC. von der ganzen Menge der Kieselerde gingen beim Ausziehen der Pflanze mit Wasser in den Extract über.

Asche von Lycopodien,

Ritthausen (1) hat neue Analysen der Asche einiger Lycopodiumarten mitgetheilt, und den beträchtlichen Thonerdegehalt dieser Asche bestätigt (2). Er fand für die Zusammensetzung *A* der Asche von *Lyc. Chamaecyparissus* und *B* der Asche von *Lyc. clavatum*, nach Abzug des Sandes und der Kohle:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	SO_3	CO_2
A	11,82	39,07	8,04		3,88	4,35	22,88	2,28	4,93	3,09	—
B	12,13	20,69	5,58	3,08	3,85	5,49	29,74	2,50	6,83	3,30	6,80

Wickensamen,

J. Cohen (3) erhielt aus lufttrockenem Wickensamen aus Neufchatel 2,16 pC. Asche, und fand für diese die Zusammensetzung (nach Abzug von Sand, Kohle und Kohlensäure):

SiO_3	SO_3	PO_5	NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	MnO
1,07	9,67	29,63	7,47	0,85	7,98	4,79	24,75	13,12	Spur

Gummiarten.

Wir theilen hier hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche mehrerer im Handel vorkommender Gummiarten die Resultate mit, welche J. Löwenthal und S. Hausmann (4) erhielten:

	Arabisches Gummi; feinste Sorte		Ostindisches Gummi; meist farblos		Gedda-Gummi; gute Sorte		Mogador-Gummi; geringe Sorte		Traganth-Gummi
Aschengehalt der Substanz	3,10 pC.		3,30 pC.		3,17 pC.		2,60 pC.		3,57 pC.
Kali . . .	21,53	21,93	26,03	25,80	28,49	28,27	17,70	16,54	17,90
Natron . .	Spur		Spur		—	—		0,77	—
Kalk . . .	32,22	32,45	29,47	29,42	25,79	25,78	34,59	34,16	28,93
Magnesia .	8,98	9,10	7,60	7,66	9,09	8,71	9,33	9,58	8,64
Eisenoxyd .	Spur		Spur		—	—	—		1,02
Chlor . .	Spur		Spur		Spur		?		—
Schwefelsäure	0,88	—	0,65	0,72	0,71	—	1,20	—	—
Kohlensäure	33,30	-	32,91	—	32,27	—	32,75	—	27,89
Phosphors.	Spur		Spur		Spur		?		2,65
Chlornatrium	—		—		—		—		0,76
Kohle . .	1,74	2,94	3,20	3,24	3,65	3,53	3,36	3,46	1,00
Sand . . .	1,21								10,57
	99,86		99,86		100,00		98,93		99,36

(1) J. pr. Chem. LVIII, 133; Pharm. Centr. 1853, 531; vgl. Jahresber. f. 1851, 713. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 800. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 288; Pharm. Centr. 1853, 766. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 112; J. pr. Chem. LXI, 187; Pharm. Centr. 1854, 44.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. Eiweifsartige Substanzen.

Ch. Leconte und Goumoens (1) haben angegeben, in dem Fibrin, Muskelfaserstoff, Albumin, Caseïn, Globulin und Vitellin seien zwei verschiedene Substanzen enthalten, eine in möglichst concentrirter Essigsäure (Eisessig) lösliche und aus dieser Lösung durch Kali wieder fällbare, welche sie *Oxoluin* nennen, und eine in concentrirter Essigsäure unlösliche, als *Anoxoluin* bezeichnete. In dem Fibrin und der Muskelfaser sei das Oxoluin als körnige, das Anoxoluin als faserige Masse zu unterscheiden; im Albumin, Caseïn, Globulin und Vitellin seien die beiden zusammensetzenden Substanzen zwar nicht direct durch das Mikroscop, aber doch auf chemischem Wege zu erkennen. Andere Unterschiede zwischen diesen beiden Substanzen, aufser dem Verhalten zu Essigsäure, seien folgende: verdünnte Schwefelsäure löse das Anoxoluin unter röthlicher Färbung, das Oxoluin nur theilweise unter gelblicher Färbung; salpeters. Quecksilber, worin Oxydul- und Oxydsalz, färbe das Anoxoluin carmin- bis zinnoberroth, das Oxoluin gar nicht oder nur schwach rosenroth; siedende gesättigte Weinsäurelösung lasse das Oxoluin deutlicher erscheinen, und löse das Anoxoluin ohne Färbung leicht auf; mit Schwefelsäure versetztes chroms. Kali löse das Anoxoluin bei 100° mit rothbrauner Färbung, wirke aber auf das Oxoluin nicht ein; Salzsäure löse bei geringer Erwärmung das Anoxoluin reichlich unter violetter Färbung, von dem Oxoluin aber nur wenig unter gelber Färbung.

Leucin und Tyrosin.

Nach R. Hoffmann (2) wird reines Leucin durch salpeters. Quecksilberoxyd in weifsen Flocken gefällt, ohne Röthung der überstehenden Flüssigkeit; röthliche Färbung der letzteren zeigt Anwesenheit von Tyrosin an. Letzteres wird durch salpeters. Quecksilberoxyd in der Siedehitze in rothen Flocken gefällt, und die überstehende klare Flüs-

(1) Compt. rend. XXXVI, 834; Instit. 1853, 155; J. pharm. [3] XXIV, 17; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 40. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 123.

Leucin und Tyrosin. sigkeit nimmt eine dunkel-rosenrothe Färbung an und entfärbt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung rother Flocken; die rothe Färbung wird beim Erhitzen mit etwas Salpetersäure dauernd zerstört (bei Anwendung von salpeters. Quecksilberoxyd, welches zu viel Säure enthält, zeigt sich weder Färbung noch Fällung); durch diese Färbung läfst sich das Tyrosin noch in einer Lösung erkennen, welche weniger als $^1/_{1000}$ von demselben enthält.

Harnstoff. Liebig (1) machte Mittheilungen über einige Harnstoffverbindungen. — Er erhielt drei Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd. Die eine, welche auf 1 Aeq. Harnstoff 2 Aeq. Quecksilberoxyd enthält, wurde schon von Dessaignes (2) beschrieben. Wird mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu einer warmen Harnstofflösung gesetzt, so lösen sich die ersten Portionen desselben auf; ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd wird in der Flüssigkeit allmälig zu einem weifsen oder gelblichweifsen Pulver, das im leeren Raume getrocknet schwach gelb gefärbt ist, getrocknet in einer Röhre erhitzt sich ohne zu verpuffen unter Entwickelung von Ammoniak, dann unter Sublimation von Quecksilber und unter Hinterlassung eines gelben Rückstands von Mellon zersetzt, im feuchten Zustand erhitzt aber verknistert, wobei sich im Dunkeln grüne Funken zeigen. Bei Digestion des Quecksilberoxyds mit einer Harnstofflösung im Wasserbade liefs sich die Verbindung nie ganz frei von cyans. Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul erhalten, bei langer Digestion der Verbindung im Wasserbade wird sie citrongelb und körnig und verhält sich dann wie ein basisch-cyans. Quecksilbersalz. Die Summe der Gewichte von Quecksilberoxyd und Harnstoff, die aus 100 Th. der Verbindung erhalten wurden, betrug 102,5; da indefs der ausgeschiedene Harnstoff nicht

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 289; Chem. Soc. Qu. J. VI, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 775. 792; Chem. Gaz. 1854, 41; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 86; J. pharm. [3] XXIV, 299. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 526.

ganz trocken zu erhalten war, betrachtet es Liebig noch nicht als entschieden, ob wirklich, wie Dessaignes annahm, der Harnstoff beim Eintritt in diese Verbindung die Elemente von 1 Aeq. Wasser verliere. Nach dem oben angegebenen Verfahren, durch Digeriren einer 10 pC. Harnstoff enthaltenden Lösung mit Quecksilberoxyd bis die rothe Farbe des letzteren vollkommen in Weifsgelb übergegangen war, wurde mehrmals die folgende Verbindung erhalten, die nicht 2 sondern 3 Aeq. Quecksilberoxyd enthält. — Wird eine mit Kali versetzte Harnstofflösung mit Quecksilberchlorid vermischt und durch erneuerten Zusatz von Kali die alkalische Reaction der Flüssigkeit erhalten, so erhält man einen dicken gelatinösen schneeweifsen Niederschlag (1), der nach dem vollkommenen Auswaschen noch feucht in siedendes Wasser gebracht zu einem gelben oder gelbweifsen körnigen Pulver wird, während das Wasser alkalische Reaction und einen Gehalt an Harnstoff empfängt. Diese Verbindung ist getrocknet röthlichgelb und hat die Zusammensetzung 3 HgO + $C_2H_4N_2O_2$. Die Verbindung zersetzt sich trocken in einer Röhre erhitzt unter Knistern, feucht erhitzt oft unter Explosion, und zeigt dabei im Dunkeln grüne Funken; es entwickelt sich dabei Wasser, kohlens. Ammoniak, es sublimirt Quecksilber, und meistens bleibt kein Rückstand von Mellon. — Wird anstatt der Lösung von Quecksilberchlorid eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd mit einer alkalischen Harnstofflösung gefällt, so erhält man einen weifsen, etwas weniger gelatinösen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser ebenfalls zu einem unkrystallinischen sandigen Pulver wird, das über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung 4 HgO + $C_2H_4N_2O_2$ hat.

Harnstoff.

Frisch gefälltes, noch feuchtes Silberoxyd wird in einer Harnstofflösung bei 40 bis 50° nach einigen Stunden zu

(1) Auf die Bildung dieser Verbindung machte Liebig schon früher (Jahresber. f. 1851, 644) aufmerksam.

Harnstoff. einem heller grauen körnigen, aus mikroscopischen prismatischen Krystallen bestehenden Pulver, das im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet 3 AgO + $C_2H_4N_2O_2$ ist, sich in Salpetersäure leicht und ohne Gasentwickelung, in Ammoniak schwierig löst, und mit einem glühenden Körper berührt unter starker Ammoniakentwickelung zu einem dunkler gefärbten zusammenhängenden Gemenge von metallischem Silber und cyans. Silberoxydul verglimmt.

Harnstofflösung giebt auf Zusatz einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd einen schneeweifsen flockigen Niederschlag, welcher sich vollständig in Blausäure und in heifser Salpetersäure löst (in der letzteren Lösung giebt Kali weifse Fällung), und getrocknet bei längerem Erhitzen in einem warmen Luftstrom unter gelblicher Färbung zersetzt wird (die Lösung in Salpetersäure giebt dann mit Kali gelbliche Fällung). Der weifse Niederschlag enthält salpeters. Harnstoff in Verbindung mit wechselnden Mengen Quecksilberoxyd. Wird die Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung sehr verdünnt und warm gemischt und der Niederschlag in der Flüssigkeit gelassen, so wird er ziemlich schnell zu einem schweren weifsen Pulver, das aus mikroscopischen runden, durch concentrisch gruppirte Nadeln gebildeten Körnern besteht, und im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung 4 HgO + $C_2H_4N_2O_2$, NO_5 ergab. Wenn man eine Lösung von krystallisirtem salpeters. Harnstoff in eine mit etwas Salpetersäure versetzte mäfsig verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd giefst, bis eine schwache, nicht wieder verschwindende Trübung sich zeigt, abfiltrirt und die Mischung ruhig stehen läfst, so setzen sich nach einiger Zeit feste harte, aus kleinen durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln bestehende Krusten ab, welche 2 HgO + $C_2H_4N_2O_2$, NO_5 sind und durch Behandlung mit siedendem Wasser matt gefärbt und in die vorhergehende Verbindung übergeführt werden. Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag

bildet, und überläfst den weifsen Brei bei 40 bis 50° sich selbst, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige durchsichtige Blättchen, denen noch mikroscopische Krystalle der beiden andern Verbindungen beigemengt sind; die hier vorzugsweise gebildete Verbindung ist $3\,HgO + C_2H_4N_2O_2, NO_5$, liefs sich aber nicht vollkommen frei von den beiden andern Verbindungen erhalten.

Allantoïn.

Limpricht (1) untersuchte die Verbindungen des Allantoïns mit Metalloxyden, namentlich mit Quecksilberoxyd. — Bei dem Kochen einer wässerigen Allantoïnlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd löst sich eine gewisse Menge des letzteren, und es bilden sich dabei vorzugsweise zwei Verbindungen. Die eine scheidet sich beim Erkalten und mehrstündigen Stehen der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit aus, ist ein amorphes weifses, in Weingeist und kaltem Wasser unlösliches, in heifsem Wasser wenig lösliches, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliches Pulver von der Zusammensetzung $5\,HgO + 3\,C_8H_5N_4O_5$ (nach dem Trocknen bei 100°), welches beim Erhitzen schmilzt und sich aufbläht. Die andere scheidet sich aus der von der vorhergehenden Verbindung abfiltrirten und bei 100° auf ein kleines Volum eingedampften Mutterlauge (2) nach 24stündigem Stehen als durchsichtige terpentinartige Masse aus, die über Schwefelsäure zu einer spröden glasartigen Masse wird und bei 60° getrocknet $3\,HgO + 5\,C_8H_5N_4O_5$ zu sein scheint (bei 100° schwärzt sie sich); mit Wasser übergossen quillt sie auf und wird sie zu einer weifsen pulverigen Masse, die bei 100° getrocknet (bei einer nur wenig höheren Temperatur schwärzt sie sich) $4\,HgO + 3\,C_8H_5N_4O_5$ zu sein scheint. Eine wässerige Lösung des Allantoïns wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, aber salpeters. Quecksilber-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 94; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 37; J. pr. Chem. LXII, 63. — (2) Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Mutterlauge scheiden sich krystallinische Krusten von veränderlicher Zusammensetzung aus.

Allantoïn. oxyd bringt auch bei starker Verdünnung einen voluminösen, nicht krystallinischen Niederschlag hervor, welcher bei 100° getrocknet $5\,HgO + 2\,C_8H_5N_4O_6$ ist. — Kupferoxydhydrat wird in der Siedehitze von Allantoïnlösung aufgenommen; die entstehende blaue Flüssigkeit setzt beim Verdunsten grün gefärbte Krystalle ab, deren Kupferoxydgehalt nahezu der Formel $CuO + 3\,C_8H_5N_4O_6$ entsprach. Aus der Lösung des Bleioxyds in Allantoïn scheiden sich beim Verdunsten Krusten ab, nach dem Bleioxydgehalt $3\,PbO + 2\,C_8H_5N_4O_5$. Aus einer durch Kochen von Zinkoxyd mit Allantoïn bereiteten und filtrirten Flüssigkeit krystallisirte zuerst Allantoïn und es blieb eine syrupdicke Mutterlauge, die mit absolutem Alkohol einen Niederschlag gab, dessen Zinkoxydgehalt (nach dem Trocknen bei 100°) die Zusammensetzung $2\,ZnO + C_8H_5N_4O_6$ andeutete. In gleicher Weise wurde bei Anwendung von Cadmiumoxyd eine syrupartige Masse erhalten, die auf Zusatz von Weingeist zu einem weifsen krystallinischen Pulver erstarrte, nach dem Oxydgehalt wahrscheinlich $CdO + C_8H_5N_4O_5$; das durch Weingeist gefällte Pulver hinterliefs selbst in heifsem Wasser einen unlöslichen, an Cadmiumoxyd reicheren Rückstand.

Wöhler (1) theilt die Beobachtung mit, dafs mit Hefe versetzte Allantoïnlösung bei 30° bis zum vierten Tage stark ammoniakalisch wurde und kein Allantoïn mehr enthielt, sondern nur Harnstoff und die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer als saurer Syrup darstellbaren Säure.

Cellulose im Thierkörper. Ueber das Vorkommen einer wie Cellulose sich verhaltenden Substanz in einzelnen Theilen des menschlichen Gehirns (2) und in degenerirter menschlicher Milz (3) hat Virchow Mittheilungen gemacht.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 100. — (2) Compt. rend. XXXVII, 492; J. pr. Chem. LXI, 59; Pharm Centr. 1853, 768. — (3) Compt. rend. XXXVII, 860.

Thierchemie. Athmen.

Baumert (1) hat Untersuchungen über die Respiration des Schlammpeizgers (*Cobitis fossilis*) ausgeführt, welcher aufser der Kiemenrespiration auch noch Darmrespiration besitzt, und vergleichungsweise hat er auch Beobachtungen mit Schleien (*Tinca chrysitis*) und Goldfischen (*Cyprinus auratus*) angestellt, die nur auf die erstere Art respiriren. Von seinen Untersuchungen können wir hier nur die Endresultate mittheilen. Aus Versuchen, wo er die Fische in mit lufthaltigem Wasser gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäfsen athmen liefs, folgert er für die Schleien, dafs das Volum der producirten Kohlensäure bei normaler Respiration etwa $^7/_{10}$ vom Volum des absorbirten Sauerstoffs beträgt, dafs das von 1 Grm. Schleie in 1 Stunde absorbirte Volum Sauerstoff durchschnittlich 0,01 CC. beträgt, und dafs die quantitativen Veränderungen, welche das Volum des Stickstoffs erleidet, nur sehr unbedeutend sind, so dafs sich über Absorption oder Entwickelung von Stickstoff Nichts entscheiden läfst; bei den Goldfischen wurden ähnliche Resultate erhalten, nur beträgt bei diesen das von 1 Grm. Fisch in 1 Stunde absorbirte Volum Sauerstoff 0,02 bis 0,035 CC.; bei den Schlammpeizgern (wo unter diesen Umständen, da der Fisch nicht Luft mit dem Mund einathmen konnte, die Darmrespiration nicht statt hatte) war das Volum der producirten Kohlensäure gröfser, als das des aufgenommenen Sauerstoffs, 1 Grm. Fisch absorbirte in 1 Stunde 0,015 bis 0,036 CC. Sauerstoff, und es schien Absorption von Stickgas statt zu finden. Im Allgemeinen ergaben sich dieselben Resultate, als die Schlammpeizger in Gefäfsen athmeten, durch welche ununterbrochen Wasser circulirte. Die von den Schlammpeizgern durch den Darm exspirirte Luft enthielt aufser Stickgas 10 bis 13 Volumprocente Sauerstoffgas und nicht über 2 Volumprocente Kohlensäure; bei längerem Verweilen der Luft im Darmkanale sank deren Sauerstoffgehalt. Baumert schliefst,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 21.

Athmen. dafs der Schlammpeizger den aus der Atmosphäre durch den Mund aufgenommenen Sauerstoff, nachdem derselbe zur Bildung von Kohlensäure verwendet worden, in Form der letzteren durch die Kiemen oder die Haut wieder ausscheide, und dafs sich hieraus der Ueberschufs von ausgeathmeter Kohlensäure über den eingeathmeten Sauerstoff, welchen die erste Versuchsreihe ergab, erkläre.

Blut. C. G. Lehmann hat weitere Mittheilungen über die krystallisirbare organische Substanz aus dem Blut (1) gemacht. — In Einer Mittheilung (2) giebt er darüber Folgendes an. Auf die Bildung dieser Krystalle ist die Verdunstung der Flüssigkeit ohne Einflufs. Die Menge der krystallisirbaren Substanz, welche bis zu 7 pC. vom Gewicht des angewendeten (Meerschweinchen-) Blutes betragen kann, spricht schon dagegen, dafs diese wesentlich aus unorganischer Substanz bestehe. Die Krystalle sind meistens Tetraëder, manchmal auch andere Formen des regulären Systems; sie sind bald dunkler, bald heller roth, selten farblos; längere Zeit bei Luftabschlufs unter Wasser befindlich werden sie gewöhnlich violett. Sie geben an Aether und Alkohol nicht ganz 2 pC. ab; durch die Einwirkung von Alkohol wie durch allmäliges Erhitzen auf 100° werden sie, unter Beibehaltung der ursprünglichen Form, unlöslich in Wasser. Auch sonst sind sie schwer löslich in Wasser, von welchem sie etwa die 597 fache Menge zur Lösung bedürfen. Die Krystalle unter Wasser und die Lösung derselben zersetzen sich bald bei Luftzutritt unter Eintreten dunklerer Färbung, wenn sie von anderen Blutbestandtheilen nicht ganz frei sind; im letzteren Falle langsamer. Die pfirsichblüthfarbene wässerige Lösung der Krystalle zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben; sie beginnt bei 62° zu opalisiren und bei 63°,5 wird die Coagulation

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 702. — (2) Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1852, II, 78; J. pr. Chem. LVIII, 95; Pharm. Centr. 1853, 97; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 378; J. pharm. [3] XXIV, 368; Chem. Gaz. 1853, 442.

Blut.

des Gelösten vollendet; durch Aether und durch Alkohol wird sie nicht coagulirt, durch letzteren nur opalisirend. Kalte concentrirte Salpetersäure färbt die Krystalle dunkel und löst sie beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit; durch concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure werden die Krystalle ohne Lösung zu einer schwarzen klebrigen Masse vereinigt; durch Essigsäure werden sie leicht gelöst und die gelbe Lösung wird durch Ferro- und durch Ferridcyankalium flockig gefällt; die Krystalle lösen sich nicht in Aetzkali, wohl aber in Aetzammoniak zu pfirsichblüthfarbener Flüssigkeit, die durch Essigsäure flockig gefällt wird. Die wässerige Lösung der Krystalle wird durch Salpetersäure weifs gefällt, durch Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure nicht getrübt (durch beide letzteren blafsbraungelb gefärbt), durch Aetzkali schmutzig-gelb gefärbt, durch Chlorgas unter Fällung weifser Flocken entfärbt, durch Chlorammonium, Ferro- und Ferridcyankalium, Chlorcalcium, Chlorbaryum und einfach-essigs. Bleioxyd nicht verändert, durch basisch-essigs. Bleioxyd opalisirend gemacht und auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig-weifsen Flocken gefällt, durch überschüssiges Quecksilberchlorid weifslich, durch schwefels. Kupferoxyd nach einiger Zeit blafsgrünlich, durch salpeters. Quecksilberoxydul und zweifach-chroms. Kali weifs gefällt, durch salpeters. Silberoxyd schwach opalisirend gemacht, und giebt mit Millon's Reagens (1) die Reaction der Proteïnsubstanzen. Bei 160 bis 170° beginnen sich die Krystalle zu zersetzen und hornartigen Geruch auszustofsen; bei stärkerem Erhitzen blähen sie sich auf und entwickeln sie brennbare Dämpfe. Der Krystallwassergehalt der Krystalle, die nicht luftbeständig sind, ergab sich zwischen 15 und 19,9 pC. wechselnd; die getrocknete Substanz zog bei 15° in mäfsig feuchter Luft 11,2 pC. Wasser an. Der Aschengehalt der getrockneten Substanz schwankte zwischen 0,8 und 1,3 pC.; die Asche enthielt zuweilen

(1) Jahresber. f. 1849, 609; f. 1850, 618.

Blut. 45 pC. Eisenoxyd neben phosphors. Salzen, aber keine kohlens. Alkalien noch Chlorkalium oder Chlornatrium.

Eine andere Mittheilung Lehmann's (1) enthält folgende Resultate weiterer Forschungen. Für die Bildung der, jetzt von Lehmann als *Hämatokrystallin* bezeichneten Substanz ist die Anwesenheit von Serum nicht erforderlieh, die Gegenwart von Fibrin eher förderlich als hinderlich. Es bestätigte sich, dafs die Abscheidung des Hämatokrystallins nicht auf einer Verdunstung des Lösungsmittels beruht. Auf diese Abscheidung ist die Einwirkung des Sonnenlichts von wesentlichem Einflufs, sofern die Hämatokrystallinbildung bei Abschlufs desselben nur in geringerem Grade, bei directer Einwirkung des Sonnenlichts vollständiger stattfindet. Auch die Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure ist auf die Abscheidung des Hämatokrystallins von Einflufs; jedes einzelne Gas bedingt zwar nicht eine Vermehrung derselben, aber am meisten Hämatokrystallin erhält man, wenn man das Blut erst mit Sauerstoffgas sättigt und dann Kohlensäure einwirken läfst. Ozonisirter Sauerstoff war ohne bemerklichen Einflufs auf die Krystallbildung; Wasserstoff konnte in dieser Beziehung nicht die Kohlensäure, anscheinend aber den Sauerstoff ersetzen; Stickoxydul schien den Sauerstoff, wenn auch nicht vollständig, ersetzen zu können; Kohlenoxydgas benahm unter allen Umständen dem Blut die Fähigkeit, Krystalle zu bilden, wie es denn auch auf die schon gebildeten Krystalle zersetzend einwirkt. — Zur Darstellung des Hämatokrystallins empfiehlt Lehmann, bei kleineren Mengen Blut dasselbe schon vor dem vollständigen Gerinnen mit der gleichen Menge Wasser zu mischen, den Blutkuchen vor der Contraction desselben zu zerkleinern, auf ein Leinwandfilter zu bringen und durch Auspressen die cruorreiche

(1) Berichte der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig f. 1853, II, 101; J. pr. Chem. LIX, 418; Pharm. Centr. 1853, 577. 599; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 381.

Flüssigkeit zu sammeln, bei Anwendung gröfserer Mengen aber das Blut ohne Zusatz von Wasser vollständig gerinnen und den Blutkuchen sich contrahiren zu lassen, das Serum abzugiefsen, den zerkleinerten und auf ein Leinwandfilter gebrachten Faserstoff mit so viel Wasser auszuwaschen, dafs die durchgelaufene Cruorflüssigkeit mit dem gleichen bis 1½ fachen Volum Wasser verdünnt ist; durch die Cruorflüssigkeit wird dann ½ Stunde lang Sauerstoff geleitet, so dafs auf der Oberfläche fortwährend grofsblasiges Schäumen stattfindet, und bei dem nachherigen Einleiten von Kohlensäure beginnt die Krystallbildung gewöhnlich schon nach 5 Minuten, und nach 10 bis 15 Minuten langem Einleiten scheidet sich im Verlauf von 2 Stunden des Hämatokrystallin vollständig ab. Auf diese Art gelingt indefs nur die Darstellung des weniger löslichen (in etwa 600 Th. Wasser löslichen) tetraëdrischen Hämatokrystallins; das prismatisch, in hexagonalen Tafeln und Rhomboëdern krystallisirende (schon in 90 Th. Wasser lösliche) scheidet sich erst unter Mitwirkung von Weingeist (an dessen Stelle sich bei den beiden letzteren Varietäten von Hämatokrystallin auch Aether mit gleichem Erfolge anwenden läfst) ab, mag dieser in kleinen Mengen der gewässerten Cruorflüssigkeit vor oder nach der Behandlung mit Sauerstoff und Kohlensäure zugesetzt werden. — Das so dargestellte Hämatokrystallin enthält noch andere Bestandtheile des Bluts beigemengt, die sich durch Schlämmen nicht vollständig entfernen lassen. Umkrystallisiren des Hämatokrystallins aus der wässerigen Lösung gelang nur bei dem freiwilligen Verdunsten sehr dünner Schichten der letzteren; bei gröfseren Mengen Lösung trat hierbei Zersetzung ein. Im leeren Raume krystallisirte die Lösung nicht und büfste hier sogar ihre Krystallisationsfähigkeit vollständig ein (anscheinend im Zusammenhang mit dem Entweichen einer geringen Menge Kohlensäure), welche sich ihr durch kein Mittel wiedergeben liefs. — Mit Blutkörperchen-Hüllen u. a. noch verunreinigtes Hämatokrystallin

Blut. aus Hundeblut, das mit Weingeist, Aether und Wasser ausgezogen und getrocknet worden war, ergab (nach Abzug der Asche) 55,18 bis 55,41 pC. Kohlenstoff, 7,08 bis 7,14 Wasserstoff, 17,27 bis 17,40 Stickstoff, 0,21 bis 0,25 Schwefel; eben so behandeltes Hämatokrystallin aus Meerschweinchenblut ergab 0,41 bis 0,53 pC. Schwefel. Im leeren Raume getrocknetes Hämatokrystallin aus Hundeblut ergab 1,32 bis 1,39 pC. Asche, nach dem Ausziehen mit Weingeist, Aether und siedendem Wasser 0,72 bis 0,94 pC. Asche. Die Asche enthielt hauptsächlich Eisenoxyd, metaphosphors. Salze (im löslichen unveränderten Hämatokrystallin ist gewöhnliche Phosphorsäure enthalten), Kalk, Magnesia, etwas Kali, geringe Mengen Schwefelsäure, kein Chlor noch Natron. Asche der Krystalle aus Meerschweinchenblut (I) und aus Hundeblut (II) ergab :

	Fe_2O_3	PO_5	CaO	MgO	KCl	CaO, SO_3	Summe
I	48,648	18,750	5,314	1,411	22,984	2,384	99,491
II	63,842	19,814	5,963	0,970	5,212	3,458	99,259

Die Asche von coagulirtem und ausgewaschenem Hämatokrystallin enthielt 91 bis 95,8 pC. Eisenoxyd und neben diesem nur phosphors. Salze. — Bei Versuchen, in dem im leeren Raume getrockneten Hämatokrystallin die Menge der Verunreinigungen von Hüllen- und Kernsubstanz von Blutkörperchen durch Ermittelung des beim Behandeln mit Wasser ungelöst Bleibenden zu bestimmen, ergaben sich diese Verunreinigungen zu 9,4 bis 16,9 pC. vom Gewicht des im leeren Raume getrockneten Hämatokrystallins. — Lufttrockenes Hämatokrystallin aus Hundeblut verlor im leeren Raume 9,79 pC., nahm dann in 14 Tagen bei etwa 15° 9,54 pC. vom Gewicht der getrockneten Substanz Wasser aus der Luft auf, und verlor dann bei 120° 9,10 pC. vom Gewicht der wieder wasserhaltig gewordenen Substanz. — Aether, Weingeist und dann Wasser ziehen aus Hämatokrystallin Einiges aus, was Lehmann meist für Zersetzungsproducte hält, sofern das Hämatokrystallin dabei unlöslich wird und mehrere organische Substanzen und saure unorganische Salze ausscheidet. Aus tetraëdri-

schem (I u. II) und aus prismatischem (III) Hämatokrystallin zogen Blut.

	I	II	III
Aether u. wasserfr. Weingeist . . .	0,705 pC.	0,780 pC.	1,220 pC.
Weingeist von 83 pC.	1,225 „	1,236 „	0,610 „
Wasser	0,623 „	0,322 „	0,348 „
Ungelöst blieben	97,138 „	96,898 „	97,534 „
	99,691	99,186	99,712

Der ätherisch-alkoholische Auszug enthält Fett, von den Verunreinigungen herrührend. Der weingeistige Auszug röthet Lackmus, enthält saure phosphors. Salze, organische Substanz und Eisen. Der wässerige Auszug enthält verschieden viel gelöst, je nach der Dauer des Kochens, und beim Kochen mit neuen Mengen Wasser wird der Krystallsubstanz stets wieder etwas entzogen. — Lösungen des prismatischen Hämatokrystallins (aus Hundeblut) ergaben 0,48 bis 3,15 pC. bei 120° getrockneten Rückstand. — Beim Kochen der mit $1/_{20}$ ihres Volums an Weingeist versetzten wässerigen Lösung geht nicht alles Hämatokrystallin in's Coagulum über, sondern nur etwa 98 pC. des ersteren; die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit reagirt sauer, enthält die sauren phosphors. Salze von Alkalien, Kalk und Magnesia und eine organische Säure, deren Salze mit den meisten Basen löslich und nicht krystallisirbar sind. Lehmann glaubt vorläufig die lösliche Krystallsubstanz aus dem Blut als eine Verbindung einer gepaarten Phosphorsäure ansehen zu dürfen, welche bei dem Erhitzen zu coagulirter Substanz und freier Phosphorsäure oder sauren phosphors. Salzen zerfalle. (Die von Berzelius beobachtete saure Reaction, welche die, vorher schwach alkalische, Lösung des Globulins der Krystalllinse nach dem Gerinnen zeigt, wird nach Lehmann nicht durch Phosphorsäure, sondern durch eine organische Säure verursacht; auch das Globulin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Kohlensäure ausgeschieden, aber der Niederschlag ist nicht krystallinisch und löst sich beim Stehen mit der Flüssigkeit an der Luft oder beim Einleiten von Sauerstoffgas voll-

Blut. ständig wieder auf.) — Lehmann unterscheidet : 1) prismatisches Hämatokrystallin, aus dem Blut der meisten Thiere, namentlich des Pferdes, Hundes, Igels und der Fische; es ist vielleicht noch in Varietäten zu sondern; das aus Hundeblut dargestellte zeigt im Wesentlichen die Reactionen des tetraëdrischen (S. 594 f.), und die Unterschiede sind hauptsächlich durch seine gröfsere Löslichkeit bedingt (seine Lösung coagulirt bei 64 bis 65° und giebt, wenn concentrirt, mit Salzsäure und Schwefelsäure Fällungen); 2) das tetraëdrische, aus dem Blut des Meerschweinchens, der Ratte, der Maus; es ist das schwerlöslichste; 3) das hexagonale, aus dem Blute des Eichhörnchens; es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder rosettenförmig gruppirten sechsseitigen Prismen, ist etwas löslicher als 2), schwerer löslich als 1); 4) das rhomboëdrische, aus dem Blut des Hamsters; es krystallisirt bei langsamer Verdunstung in Rhomboëdern von 60 und 120°, mittelst Sauerstoff und Kohlensäure aus der Cruorflüssigkeit dargestellt in feinen sechsseitigen Tafeln, und scheint hinsichtlich der Löslichkeit zwischen 3) und 1) zu stehen. — Das Hämatokrystallin läfst sich — wie das Albumin nach Melsens' (1) und Panum's (2) Beobachtung, und nach Lehmann's Angabe alle Proteïnsubstanzen — durch Ausfällen aus mit Essigsäure angesäuerter Lösung durch neutrale Alkalisalze oder aus mit solchen Salzen gesättigter Lösung durch Essigsäure mit abgeänderten Eigenschaften erhalten (es geht dabei vollständig, ohne dafs eine andere organische Substanz gelöst bliebe, in diese neue Modification über) und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Chlorammonium, Chlornatrium, schwefels. Natron u. a. von Säure reinigen. Es ist dann ein blafsbräunlicher amorpher Niederschlag, welcher sich (nicht mehr nach dem Liegen an der Luft oder Trocknen) in Wasser leicht löst; die Lösung wird durch Kochen oder Zusatz von Weingeist nicht getrübt, aber bei

(1) Jahresber. f. 1851, 577. — (2) Jahresber. f. 1852, 690.

Zusatz von Alkalisalz tritt (bei Zusatz von weniger Salz erst bei stärkerer Erwärmung) Fällung ein; sie wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure reichlich, durch Salzsäure nicht gefällt, durch Kaliumeisencyanür schon ohne Säurezusatz reichlich gefällt. Eine schwach-saure Lösung dieses umgewandelten Hämatokrystallins giebt bei vorsichtigem Neutralisiren mit verdünnter Kalilösung einen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser löst. Letztere Lösung giebt beim Kochen (nicht bei Gegenwart von auch nur wenig Essigsäure) ein Coagulum bräunlicher Flocken, wird durch Säuren gefällt, unter den Salzen dauernd nur durch salpeters. Quecksilberoxydul (andere Salze geben keinen Niederschlag oder lösen ihn, im Ueberschufs zugesetzt, wieder); sie scheidet beim Stehen an der Luft allmälig einen schmutzig-fleischfarbenen amorphen Niederschlag aus, welcher in der Flüssigkeit suspendirt beim Einleiten von Kohlensäure sich löst und dann durch Einleiten von Sauerstoff wieder ausgeschieden wird. Blut.

Wackenroder (1) hat die Angaben über Vorkommen von Kupfer im Körper des Menschen und der Thiere kritisch zusammengestellt, und die Resultate von Untersuchungen, die in dieser Beziehung unter seiner Leitung ausgeführt wurden, mitgetheilt. Er zieht folgende Schlufsfolgerungen : Die Hausthiere, welche von rein vegetabilischer Nahrung leben, führen in ihrem Blute kein Kupfer, wenigstens nicht in solcher Menge, dafs es in Quantitäten von $^1/_2$ Pfund des Blutes zu entdecken wäre. Das Blut des Menschen und der von gemischter Nahrung lebenden Hausthiere kann sehr merkliche Mengen von Kupfer (zuweilen auch Blei) enthalten, welcher Metallgehalt indefs keineswegs als beständig oder gar als normal zu betrachten ist. Der Ursprung dieser geringen Menge Kupfer und Blei kann, abgesehen von anderen Zufälligkeiten, nur in kupfer-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 140. 257; LXXVI, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1858, 804.

und bleihaltigen Nahrungs- und Arzneimitteln gefunden werden. In dem Körper mancher Thiere der niederen Klassen mag, wie bei den Schnecken, beständig eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Kupfer normal vorkommen.

Milch. Ueber die Reaction der frischen Milch theilte Schlofsberger (1) die Resultate von Versuchen mit, welche Elsässer in Stuttgart und Rattenmann in Tübingen an menschlicher Milch, und Rueff in Hohenheim an der Milch von Thieren anstellten. Die menschliche Milch, zu den verschiedensten Zeiten untersucht, ergab frisch fast stets alkalische, selten neutrale Reaction; saure Reaction liefs sich für sie nie mit Bestimmtheit nachweisen. Bei frisch gemolkener Kuhmilch zeigte sich hingegen fast eben so oft saure als alkalische Reaction, eben so bei der Milch von Schafen; bei Stutenmilch war saure Reaction die weniger häufig vorkommende; bei Fleischfressern (Hunden und Katzen) wurde immer nur saure Reaction der Milch beobachtet. Die Milch der Pflanzenfresser reagirte bei Ernährung mit grünem Futter viel häufiger sauer, als bei Ernährung mit getrocknetem Futter.

Aus Untersuchungen Doyère's (2) über die Zusammensetzung der Milch und die Mittel, den Werth derselben zu bestimmen, heben wir hier die Mittelresultate hervor, die er für die Milch verschiedener Thiere und des Weibes erhielt; bei seinen Analysen beachtete Doyère namentlich, dafs die Milch neben dem Caseïn noch Albumin enthalte. Er giebt an für 100 Theile :

	Kuhmilch	Ziegenmilch	Schafmilch	Eselmilch	Frauenmilch
Butter	3,20	4,40	7,50	1,50	3,80
Caseïn	3,00	3,50	4,00	0,60	0,34
Albumin	1,20	1,35	1,70	1,55	1,30
Milchzucker	4,30	3,10	4,30	6,40	7,00
Salze	0,70	0,35	0,90	0,32	0,18
Summe der festen Bestandtheile	12,40	12,70	18,40	10,37	12,62.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 317. — (2) Im Ausz. aus Annales de l'Institut agronomique de Versailles, 1852 in Arch. phys. nat. XXII, 239.

Vernois und A. Becquerel (1) geben für die Frauenmilch *A* im normalen Zustand (spec. Gew. im Mittel 1,0327), *B* bei acuten (spec. Gew. 1,0312), *C* bei chronischen Krankheiten (spec. Gew. 1,0315) folgende Zahlen, als die durchschnittliche Zusammensetzung ausdrückend. In 100 Milch seien an festen Bestandtheilen enthalten : Milch.

	A	*B*	*C*
Butter	2,67	2,99	3,26
Caseïn u. Extractivstoffe	3,92	5,04	3,71
Milchzucker . . .	4,36	3,31	4,34
Salze (Asche) . .	0,14	0,17	0,15
	11,09	11,51	11,46

Vernois und A. Becquerel bestimmten den Gehalt an Milchzucker, indem sie eine Portion Milch mittelst etwas Lab und Essigsäure coagulirten und auf den Milchzuckergehalt des Filtrats aus der Ablenkung der Polarisationsebene durch das letztere schlossen. Doyère und Poggiale (2) wenden dagegen ein, dafs die so beobachtete Ablenkung nicht dem wahren Gehalt der Flüssigkeit an Milchzucker entspricht, wenn aufser diesem (der die Polarisationsebene rechts dreht) noch Albumin (das die Polarisationsebene links dreht) vorhanden ist und nicht erst durch essigs. Bleioxyd niedergeschlagen wurde; sie führen Versuche an, wonach das Verfahren von Vernois und Becquerel den Milchzuckergehalt kleiner ausfallen läfst, als ihn die optische Probe nach Beseitigung der albuminartigen Substanz und die Bestimmung mittelst alkalischer Lösung von weins. Kupferoxyd ergeben.

Girardin (3) betrachtet gleichfalls das Albumin als einen constanten Bestandtheil der Milch, und theilt Beobachtungen mit, wonach dieser Bestandtheil manchmal in der Milch so vorherrschend werden kann, dafs diese schlecht coagulirt, und zähe und fadenziehend wird. Er erhielt bei

(1) Compt. rend. XXXVI, 187; J. pr. Chem. LVIII, 418; Pharm. Centr. 1853, 130. — (2) Compt. rend. XXXVI, 430; J. pr. Chem. LIX, 134. — (3) Compt. rend. XXXVI, 753; J. pharm. [3] XXIII, 401; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 124.

Milch. der Untersuchung verschiedener Milchsorten (durch Coaguliren der Milch, Trennung der Butter vom ausgeschiedenen Caseïn mittelst Aether, Ausfällen des Albumins aus dem Milchserum mittelst Quecksilberchlorid, Bestimmen des Milchzuckers und der Salze durch Ausfällen des Quecksilbers aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen und Trocknen) : *A* für normale Milch gesunder Kühe, *B* für Milch von der angegebenen krankhaften Beschaffenheit, *C* für die Milch derselben Kühe nach ihrer Genesung, den Gehalt an festen Bestandtheilen in Procenten:

A.

Caseïn	4,62	4,95	3,30	6,14
Milchzucker und Salze	3,24	4,57	3,80	5,00
Butter	5,50	5,02	4,32	2,48
Albumin	0,34	0,38	0,47	0,32
Summe d. festen Bestandtheile	13,70	14,92	11,89	13,94

B. *)

Caseïn	0,48	0,24	0,45	2,50	1,76	2,51	2,95	0,43	1,86	2,65	0,44	3,26	2,62
Milchzucker u. Salze	0,20	0,50	0,49	1,72	1,72	1,70	1,59	0,44	1,94	2,75	0,47	2,19	2,68
Butter	0,07	0,05	0,16	0,78	0,58	0,99	0,89	0,10	0,62	1,35	0,10	0,09	1,44
Albumin	8,90	10,68	11,02	5,00	6,80	8,22	6,45	9,76	8,36	8,35	7,42	4,79	5,06
Summe d. festen Bestandtheile	9,65	11,47	12,12	10,00	10,86	13,42	11,88	10,73	12,78	15,10	8,43	10,33	11,80

*) Die durch Striche vereinigten Analysen gehen auf die Milch je derselben Kuh, gesammelt am Anfang, in der Mitte und am Ende Juli 1847.

C.

Caseïn	5,56	5,56	7,40	6,78
Milchzucker u. Salze	4,54	3,93	4,44	4,55
Butter	0,86	2,57	3,89	3,32
Albumin	0,32	0,39	0,65	0,29
Summe d. festen Bestandth.	11,28	12,45	16,38	14,94

Da Doyère und Girardin den Nachweis, in der Milch sei normal Albumin als Bestandtheil enthalten, als neu betrachten, so hat Quevenne (1) seine eigenen, bis 1841 zurückgehenden Beobachtungen und Mittheilungen, so wie die anderer Chemiker, über den eiweifsartigen Bestandtheil der Milch zusammengestellt.

Joly und Filhol (2) haben die Analyse von Frauenmilch und von Hundemilch mitgetheilt, welche beiden Milcharten unter abnormen Umständen secernirt waren.

(1) J. pharm. [3] XXIV, 94. — (2) Compt. rend. XXXVI, 571.

Wildenstein (1) fand in der Asche normaler Frauenmilch (nach Abzug von Kohlensäure und Kohle) 10,73 pC. Chlornatrium, 26,33 Chlorkalium, 21,44 Kali, 18,78 Kalk, 0,87 Magnesia, 19,00 Phosphorsäure, 0,21 phosphors. Eisenoxyd, 2,64 Schwefelsäure und eine Spur Kieselsäure. Milch.

Guillot (2) giebt von der milchartigen Flüssigkeit, die durch die Brustdrüsen von Neugeborenen öfters abgesondert wird, an, dieselbe habe die Zusammensetzung der Frauenmilch, reagire neutral oder alkalisch, werde an der Luft sauer, scheide sich zu einem serösen und einem rahmartigen Theil. Schlofsberger (3) fand ein solches Secret deutlich alkalisch reagirend; es zeigte unter dem Mikroscop die normalen Milchkügelchen, bei der Prüfung auf Zucker eine starke Reaction auf diesen Körper, gerann für sich erhitzt nicht, schied aber auf Zusatz von Säuren oder Lab deutliche Flocken aus. Hauff fand darin 96,75 pC. Wasser, 0,82 Fett, 0,05 Asche, 2,83 Caseïn, Zucker und Extractivstoffe.

Mittheilungen über den Stoffwechsel durch den Harn machte J. Vogel (4). Umfassende Untersuchungen über die Ausscheidung von Harnstoff im Harn stellte Th. Bischoff (5) an, und einige Versuche in derselben Richtung A. G. Siegmund (6); Chassaniol (7) machte Mittheilungen über die Abnahme des Gehalts an Harnstoff im Harn und den zunehmenden Gehalt an demselben im Blut beim gelben Fieber. F. Mosler (8) untersuchte die Aus- Harn.

(1) J. pr. Chem. LVIII, 28; Pharm. Centr. 1853, 444. — (2) Compt. rend. XXXVII, 609. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 324. — (4) Vogel, Nasse u. Beneke's Archiv I, 96; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIX, 273. — (5) Der Harnstoff als Mafs des Stoffwechsels, Giefsen 1853; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 101; Compt. rend. XXXVI, 875; Ann. ch. phys. [3] XLI, 194; Chem. Gaz. 1853, 287; Pharm. J. Trans. XIII, 678; ferner Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 109. — (6) De ureae excretione nonnulla experimentis illustrata (Dissert.), Berol. 1853; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 112. — (7) Compt. rend. XXXVII, 907; Pharm. Centr. 1854, 42. — (8) Beiträge zur Kenntnifs der Urinabsonderung u. s. w. (Dissert.), Giefsen 1853.

Harn. scheidung von Phosphorsäure im Harn im gesunden und im kranken Zustand, und Breed (1) dieselbe bei Kranken. W. Wundt (2) hat Mittheilungen über den Kochsalzgehalt des Harns gemacht. Im Harn von Epileptischen fanden Michéa und Reynoso (3) Zucker. A. H. Hassall (4) theilt mit, dafs bei krankhaftem Zustand des menschlichen Körpers im Harn häufig Indigo enthalten sei, welcher bei dem Verweilen des Harns an der Luft ihn grün bis blaugrün färbe; er glaubt, dafs hier Indigo durch eine Zersetzung des Hämatins oder eines Farbstoffes im Harn, der selbst verändertes Hämatin sei, entstehe.

In dem Harn von Hunden fand Liebig (5) niemals Harnsäure, aber bei längerem Stehen desselben schied sich manchmal eine eigenthümliche, als *Kynurensäure* bezeichnete Substanz in Form eines feinen, schwer abzufiltrirenden Niederschlages ab. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung dieses Niederschlages in Kalkwasser scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Kynurensäure in sehr feinen farblosen Nadeln, aus concentrirter Lösung als Pulver aus. Die Kynurensäure röthet Lackmus; sie schmilzt in einer Glasröhre erhitzt zu einem braunen Liquidum, welches dann unter Zurücklassung einer Spur Kohle vollständig sublimirt (das Sublimat ist weifs, seidenartig glänzend, krystallinisch, und löst sich leicht in Alkohol, was die ursprüngliche Kynurensäure nicht thut). Die Kynurensäure unterscheidet sich von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in freier Salzsäure; sie löst sich leicht in siedender Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure (in letzterer ohne sichtbare Veränderung); in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung, beim

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 275. — (2) J. pr. Chem. LIX, 354. — (3) Compt. rend. XXXVI, 230; J. pr. Chem. LVIII, 380. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 226; Chem. Gaz. 1853, 355; Pharm. J. Trans. XIII, 219; J. pr. Chem. LX, 382; Instit. 1853, 407. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 125; Pharm. Centr. 1854, 128; Chem. Soc. Qu. J. VI, 113; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 488.

Erwärmen wird die Lösung gebräunt und auf Zusatz von Wasser wird jetzt ein citrongelber amorpher Niederschlag, manchmal mit Krystallen von unveränderter Säure gemengt, ausgeschieden. Sie löst sich leicht in ätzenden Alkalien und in der Wärme in kohlens. Alkalien, Kalk- und Barytwasser, unter Neutralisation dieser Basen und Bildung krystallisirbarer Salze (das Kalksalz bildet sternförmig vereinigte kurze harte Nadeln, das Barytsalz federfahnenförmig vereinigte perlmutterglänzende Blättchen, beide Salze sind in Wasser schwer löslich). Eine ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen dicken weifsen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag. Die Kynurensäure ist in Alkohol und in Aether unlöslich; sie scheint wenig oder keinen Stickstoff zu enthalten. Harn.

Bence Jones (1) hat Versuche über die Auflösung von Harnsteinen in verdünnten Salzlösungen unter dem Einflufs eines electrischen Stromes mitgetheilt. Hübener (2) hat die Analyse eines gröfstentheils aus kohlens. Kalk bestehenden Harnsteins veröffentlicht, ohne über den Ursprung desselben irgend etwas mitzutheilen. Harnsteine.

P. A. Favre (3) hat seine Untersuchungen über den Schweifs vollständiger veröffentlicht; die Endresultate, die er erhalten, haben wir schon früher (4) mitgetheilt. Schweifs.

Th. J. Herapath (5) theilt Bestimmungen des Gehalts des Speichels an Schwefelcyankalium mit, wonach in 10000 Theilen desselben (von verschiedenen Personen) 0,08 bis 1,04 Th. Schwefelcyankalium enthalten gewesen wären. Speichel.

Lassaigne (6) fand den Chylus einer Kuh alkalisch, opalisirend, schwach rosenroth; nach 24 stündigem Stehen wurde derselbe zu einer durchsichtigen Gallerte, die nach dem Auspressen Fibrin (getrocknet 0,09 pC. des Chylus betragend) hinterliefs. Für den ganzen Chylus giebt Chylus.

(1) Chem. Gaz. 1853, 99; Phil. Mag. [4] V, 137; Instit. 1853, 160. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 16. — (3) J. pharm. [3] XXIV, 178. — (4) Jahresber. f. 1852, 705. — (5) Chem. Gaz. 1853, 296; J. pr. Chem. LX, 243. — (6) J. chim. méd. [3] IX, 348.

Lassaigne an : 96,40 pC. Wasser, 0,09 Fibrin, 2,80 Albumin, 0,04 Fett, 0,50 Chlornatrium, 0,12 kohlens. Natron nebst phosphors. und schwefels. Salz, 0,05 phosphors. Kalk.

Honig. Der Honig der mexikanischen Honigameise ist nach Ch. M. Wetherill (1) eine fast reine Lösung von unkrystallisirbarem Zucker $C_{12}H_{14}O_{14}$ (im leeren Raume getrocknet); er reagirt schwach sauer, und die darin enthaltene flüchtige Säure hat mit Ameisensäure die Reaction auf salpeters. Silberoxyd gemein.

Fleischflüssigkeit. Zur Prüfung einer Angabe Moleschott's, dafs in der Flüssigkeit des Froschfleisches Harnstoff und Oxalsäure enthalten seien, hat Grohé (2) Versuche mit dem Extract des Froschfleisches angestellt. Er fand darin dieselben Bestandtheile, welche die Untersuchung anderer Fleischarten ergeben hatte, namentlich Albumin, Kreatin und Kreatinin, Alkalien, Phosphorsäure, Milchsäure, aber weder Harnstoff noch Oxalsäure; und er erklärt die Annahme der letzteren Bestandtheile durch Moleschott als auf Verwechslung einiger Verbindungen derselben mit anderen ähnlich krystallisirenden Substanzen beruhend.

Flüssigkeit der Thymusdrüse. Gorup-Besanez (3) erhielt durch Ausziehen möglichst vom Fett befreiter Thymusdrüsen (vom Kalb) mittelst kalten Wassers eine röthlich gefärbte, durch Fett getrübte, stark sauer reagirende Flüssigkeit, die bei 100° reichliches braunes Eiweifscoagulum abschied; das weingelbe Filtrat gab mit Barytwasser eine reichliche Fällung von phosphors. und schwefels. Salz, und die davon getrennte Flüssigkeit bei vorsichtigem Concentriren bei 100° stark gefärbte caseïnähnliche Häute. Der bis zu Syrupconsistenz eingedampfte Rückstand gab bei noch so langem Stehen keine

(1) Chem. Gaz. 1853, 72; J. pr. Chem. LVIII, 430; Pharm. Centr. 1853, 288. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 233; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXVIII, 277. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 114; Pharm. Centr. 1854, 104; J. pr. Chem. LXII, 102.

Krystalle, und Kreatin, Kreatinin oder Inosinsäure schien darin nicht enthalten zu sein. Nach dem Schütteln des syrupförmigen Rückstandes mit Weingeist und ruhigem Stehen der Mischung in hohen Gefäſsen setzten sich unten ein Syrup und an den Wandungen körnige halbdurchsichtige gelbliche Massen ab. Durch wiederholtes Lösen der letzteren in heiſsem starkem Weingeist und Ausscheidung beim Erkalten erhielt Gorup eine geringe Menge eines geruch- und geschmacklosen schneeweiſsen Körpers, welcher unter dem Mikroscop feine, sternförmig gruppirte Nadeln zeigte; dieser Körper zeigte basische Eigenschaften und wird von Gorup als *Thymin* bezeichnet. Das Thymin giebt bei langsamem Erhitzen in einer Glasröhre ein weiſses, schmelzbares und wieder krystallinisch erstarrendes Sublimat, und wird später unter Entwickelung eines blausäureähnlichen Geruchs und alkalisch reagirender Dämpfe zersetzt; es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in heiſsem starkem Weingeist, wenig löslich auch in kochendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; es löst sich in Kalilauge (ohne Ammoniakentwickelung) und in Ammoniakflüssigkeit. Auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt veranlaſst es eine schwache Bläuung desselben (seine wässerige Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier nicht). Die wässerige concentrirte Lösung des Thymins giebt mit salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Chlorzink keine Fällung; bei Zusatz von Kali und schwefels. Kupferoxyd erfolgt keine Reduction des Kupferoxyds und Kupferoxydhydrat wird gefällt. — Das Thymin vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen. Salzs. Thymin krystallisirt in Nadeln oder kurzen vierseitigen Prismen, ist in Wasser leicht löslich (in der Lösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor), wird an der Luft allmälig undurchsichtig und scheint dabei etwas Säure zu verlieren; aus der Mischung concentrirter Lösungen von diesem Salz und Platinchlorid scheiden sich sogleich gelbe Körner aus, welche unter dem Mikroscop octaëdrische

Flüssigkeit der Thymusdrüse.

Formen zeigen, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol unlöslich sind. Schwefels. Thymin krystallisirt in breiten durchsichtigen sechsseitigen Tafeln, und verwittert gleichfalls an der Luft. In Salpetersäure löst sich das Thymin unter gelber Färbung und die Lösung hinterläſst beim Verdunsten lange feine Prismen. — Ueber die Zusammensetzung des Thymins hat Gorup noch Nichts Genaueres festgestellt; es ist schwefelfrei.

Gehirn. Bibra (1) hat von Untersuchungen über das Gehirn einige Resultate mitgetheilt, welche den Wassergehalt (durch Trocknen der Gehirnsubstanz bei 100° bestimmt) und den Fettgehalt (durch Ausziehen der getrockneten Substanz mittelst Aether ermittelt) betreffen.

Im Mittel der Resultate, die an 9 menschlichen Individuen von 19 bis 38 Jahren (*A*) und an 5 Individuen von 59 bis 86 Jahren (*B*) erhalten waren, ergab sich der Fettgehalt der einzelnen Theile des Gehirns :

	A	*B*
Medulla oblongata . . .	17,14 pC.	17,45 pC.
Hemisphären	16,00 „	13,98 „
Cerebellum u. Pons Var. .	15,93 „	12,41 „
Crura cerebri	14,94 „	13,80 „
Corpora striata	12,84 „	11,72 „
Thalami nerv. opt. . . .	12,80 „	?

Der durchschnittliche Fettgehalt des Gehirns ergab sich (die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Alter in Jahren; ferner ist die Todesursache angegeben) :

Mädchen	(19) Typhus	11,38 pC.		Mann	(59) Morbus Bright.	13,01 pC.
Mann	(19) Herzfehler	14,11 „		Mann	(65) Marasmus senilis	12,44 „
Mann	(20) Phtisis pulm. tuberc.	16,40 „		Mann	(79) Altersschwäche	15,32 „
Mann	(21) Phtisis pulm. tuberc.	12,75 „		Mann	(80) Altersschwäche	13,41 „
Mann	(23) Phtisis pulm. tuberc.	16,16 „		Mann	(86) Altersschwäche	12,42 „
Mann	(27) durch d. Schwert ger.	13,89 „			Im Mittel	13,32 „
Mann	(33) Säufer, Phtis. p. tub.	15,30 „				
Weib	(35) Phtisis pulm. tuberc.	14,77 „				
Mann	(36) Caries tuberculosa	15,14 „				
	Im Mittel	14,43 „				

Allgemeinere Schluſsfolgerungen glaubt Bibra aus diesen Resultaten noch nicht ziehen zu können.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 201; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 165; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVIII, 273.

Für Säugethiere fand Bibra den Fettgehalt des Gehirns:

	Hund I.	Hund II.	Hund III.	Fuchs	Katze I.	Katze II.	Katze III.	Pferd	Schwein	Schaf	Kalb	Reh	Gemse
Medulla oblong.	20,58 *)		18,10	20,00	19,11 *)		17,20	23,32	20,59	18,13	18,95	16,77	17,29
Hemisphären	11,60		13,18	9,28	11,59		5,56	17,37	11,68	9,43	11,55	10,13	9,84
Cerebellum u. P. V.	15,08		18,13	11,78	11,95		9,84	17,07	11,87	13,75	12,88	11,08	11,25
Crura cerebri	15,16		12,11	16,24	10,25		} 9,70	18,51	18,50	16,42	15,24	11,06	9,92
Corpora striata	15,05		13,28	12,67	?			16,22	14,20	12,21	15,25	7,27	8,82
Thalami nerv. opt.	24,05		11,44	8,72				16,42	17,56	14,85	17,44	9,41	10,50
Gesammtgehalt:	16,60	17,24	15,54	13,04	13,90	17,65	10,57	16,47	15,73	14,09	13,84	10,95	11,27

*) Im Mittel.

Den Gesammtgehalt an Fett im Gehirn fand Bibra für eine Hausratte = 9,90, für einen Feldhasen = 10,81, für ein erwachsenes, doch junges Kaninchen = 9,34, für ein halberwachsenes Kaninchen = 8,37 pC. Gehirn.

Er macht aufmerksam darauf, dafs beim Menschen wie bei den Säugethieren der Medulla oblongata ein gröfserer Fettgehalt zukommt, dafs im Allgemeinen bei den Thieren die Hemisphären weniger Fett enthalten als beim Menschen, dafs hinsichtlich des Gesammtgehalts an Fett bei dem Gehirn des Menschen und dem der höheren Wirbelthiere nur wenig Unterschied stattfindet.

Für Vögel fand Bibra den Fettgehalt des Gehirns:

	Falke (Falco pygargus)	Feldhuhn	Gans
Medulla oblong.	18,02	13,33	15,05
Hemisphären	6,21	5,42	6,81
Cerebellum	16,90	7,76	9,78
Corpora quadrigemina	14,20	10,56	10,73
Gesammtgehalt	13,83	9,27	10,59

	Nufsheher (Corvus glandarius)	Graue Eule (Strix aluco)	Haustaube	Gans
Grofses Gehirn	5,57	?	5,16	5,38
Kleines Gehirn	10,08	?	7,15	7,49
Gesammtgehalt	7,82	5,22	6,15	6,43

Bibra folgert, dafs die Hemisphären beim Vogelgehirne das wenigste Fett enthalten, dafs das kleine Gehirn einen gröfseren Fettgehalt als das grofse hat, und dafs das Vogelgehirn, wenigstens durchschnittlich, weniger Fett enthält, als das des Menschen und der Säugethiere.

Hinsichtlich des Fetts des menschlichen Gehirns theilt Bibra mit, dafs dasselbe aufser 20 bis 21 pC. Cerebrinsäure und 30 bis 33 pC. Cholesterin noch eine Reihe von Fetten oder fetten Säuren sehr verschiedenartiger Natur

Gehirn. enthält. Letztere ergaben bei den zum Zweck ihrer Reindarstellung unternommenen Versuchen grofse Schwierigkeiten; die beiden Hemisphären eines und desselben Gehirns ergaben ziemlich übereinstimmende, Gehirne verschiedener Individuen aber ungleiche Resultate. Unter den fetten Säuren des Gehirns nennt Bibra namentlich eine flüssige, erst unter — 5° erstarrende, die durch essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird; ferner einen schwer schmelzbaren, erst bei 95 bis 100° erweichenden Körper. In den Fetten des Gehirns fand er Glycerin und Ammoniak, und ein, wenn auch geringer Theil der fetten Säuren sei darin ohne Zweifel an Alkalien und Erden gebunden.

Hinsichtlich des Wassergehalts hat Bibra für die einzelnen Theile nur angegeben, in welcher Reihenfolge der Wassergehalt derselben abnimmt. Wir geben hier nur den Gesammtgehalt an Wasser, den er gefunden:

Mädchen	(19 J.)	76,68 pC.
Mann	(20 J)	74,53 „
„	(21 J.)	77,99 „
„	(23 J.)	73,25 „
„	(27 J.)	74,90 „
„	(33 J.)	74,81 „
Weib	(36 J.)	75,79 „
Mann	(38 J.)	76,41 „
Im Mittel		75,54 „

Mann	(59 J.)	75,80 pC.
„	(65 J.)	76,39 „
„	(79 J.)	75,68 „
„	(80 J.)	74,58 „
„	(86 J.)	77,63 „
Im Mittel		76,01 „

Hund	74,28	Kalb	77,14	Feldhase	74,59	Eule	79,27
Fuchs	74,84	Schaf	77,60	Kaninchen	78,42	Feldhuhn	77,91
Katze	75,95	Reh	79,27	„ (jung)	80,00	Taube	81,59
Pferd	73,72	Gemse	78,63	Nufsheher	77,40	Gans	79,63
Schwein	74,77	Ratte	74,25	Falke	77,79		

Um das gegenseitige Verhalten der grauen und der weifsen Substanz beurtheilen zu lassen, macht Bibra die Zusammenstellung:

	Mann von 30 Jahren			Mann von 59 Jahren		
	Graue Substanz d. Hemisphären	Weifse Substanz der Corp. call.	Weifse Substanz der Medulla obl.	Graue Substanz d. Hemisphären	Weifse Substanz d. Hemisphären	Weifse Substanz der Corp. call.
Fett . .	6,43	20,43	14,67	5,46	20,89	21,18
Wasser	83,57	69,19	71,55	88,22	72,15	63,54
Unlösliches	10,00	10,38	13,78	6,32	7,46	15,28

Nach Bibra enthält die graue Substanz bedeutend weniger Fett und mehr Wasser als die weifse; namentlich

sei in der grauen Substanz nur sehr wenig Cerebrinsäure enthalten, während sich die oben erwähnten Fette und fetten Säuren darin vorzugsweise finden. Das Cholesterin sei gleichfalls in etwas gröſserer Menge in der weiſsen als in der grauen Substanz enthalten. Gehirn.

Bei jungen Thieren fand Bibra durchgängig weniger Fett und mehr Wasser im Gehirn, als bei älteren Individuen. In dem Gehirn eines menschlichen Fötus von 10 Wochen waren 1,26 pC. Fett, 85,10 Wasser, 13,64 unlösliche Theile enthalten. In dem Gehirn eines 2 Tage alten Pferdes fand Bibra :

	Medulla oblong.	Cerebellum u. P. V.	Crura cerebri	Hemisphären	Corpora striata	Thalami nerv. opt.	Corpus call.
Fett	13,70	8,55	8,96	8,96	8,96	?	10,05
Wasser	73,67	88,99	80,28	76,44	80,78	89,22	79,50
Unlösliches	18,36	2,46	10,76	14,60	10,31	?	10,45

durchschnittlich 9,86 pC. Fett und 81,26 pC. Wasser.

Den Phosphorgehalt des Gehirns fand Bibra (durch Verbrennen des Gehirns mit kohlens. und salpeters. Kali) in Procenten :

Mädchen (19 J.) Typhus	2,53	Katze	1,67	Ratte	1,53
Mann (59 J.) Morbus Bright.	1,68	Gemse	3,40	Nuſsheher	2,60
„ (65 J.) Marasm. senil.	1,72	Reh	2,29	Eule	1,90
„ (80 J.) Altersschwäche	1,93	Schaf	2,07	Taube	1,99
„ (30 J.) Phtis. pulm. tub.	1,88 *)	Kalb	1,82	Gans	2,17
Pferd	2,11	Feldhase	2,35	Wasserfrosch	0,26
„ (2 T. alt)	1,93	Kaninchen	2,07	Ringelnatter	0,12
Hund	1,74	„ (jung)	1,77	Karpfen	0,05

*) in der grauen Substanz ; 1,54 in der weiſsen.

Schloſsberger (1) hat, im Anschluſs an die Untersuchungen von Hauff und Walther (2) über den Wasser- und Fettgehalt des Gehirns, die an dem Gehirn eines neugeborenen Kindes erhaltenen Resultate mitgetheilt. Dasselbe enthielt :

	Graue Substanz d. Hemisphären	Corpus callosum	Corpus striatum	Thalamus opticus
Wasser	88,9	89,6	88,2	87,4
Fett	3,7	3,8	4,5	4,4

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 119; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 392; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXVIII, 277. — (2) Jahresber. f. 1852, 708.

Gehirn.

Er hebt hervor, dafs beim Neugeborenen, im Gegensatz zu dem an dem Gehirn von Erwachsenen Gefundenen, die Balkensubstanz eben so wasserreich ist als die graue, auch der Fettgehalt der weifsen und der grauen Substanz derselbe ist und sich überhaupt im Wasser- und Fettgehalt der einzelnen Gehirntheile nur unerhebliche Differenzen zeigen. — Nachträglich giebt Schlofsberger noch an, dafs Hauff und Walther im Gehirn des Karpfen 79,7 pC. Wasser und 10,3 Fett, in dem des Weifsfisches 82,9 pC. Wasser und 10,0 Fett fanden.

Knochen.

In einem Stück eines Unterkiefers, welcher von der bei Arbeitern in Phosphorzündhölzern-Fabriken nicht seltenen Krankheit befallen war, fand Redwood (1) 46,2 pC. phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia, 9,8 kohlens. Kalk und 44,0 organische Substanz.

Girardin (2) untersuchte alte Menschenknochen : *a* gefunden 1847 auf dem alten Begräbnifsplatz zu Saint-Pierre d'Épinay bei Dieppe, vielleicht aus dem 7. Jahrhundert; *b* römische Gebeine, 1844 zu Vernon gefunden; *c* Knochen, 1847 zusammen mit einer Münze des Tetricus (273) auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Londinières gefunden. Für die bei 100° getrockneten Knochen ergab sich die Zusammensetzung :

	a	*b*	*c*
Stickstoffhaltige organische Substanz	15,25	10,00	19,89
Basisch-phosphors. Kalk	72,90	74,00	36,60
Phosphors. Magnesia	2,60	1,10	4,28
Phosphors. Thonerde	—	—	6,44
Kohlens. Kalk	9,25	14,90	19,28
Fluorcalcium	} Spuren	} Spuren	—
Eisenoxyd			} 14,00
Thonerde		—	
Kieselerde		—	
Summe	100,00	100,00	99,99

F. V. Greene (3) untersuchte die Zusammensetzung verschiedener fossiler Knochen aus der Gegend von Ne-

(1) Pharm. J. Trans. XII, 518. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 328; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 94. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 16.

braska in Nordamerika, *A* eines Knochens vom Titanotherium, *B* das Email und *C* die innere Substanz eines Zahns vom Titanotherium, *D* die Tibia von einem Archäotherium. Er fand die procentische Zusammensetzung : Knochen.

	Fe_2O_3	MgO	CaO	CaFl	BaO	NaO	KO	SiO_3	SO_3	PO_5	CO_2	HO	Organ. Subst.	Summe
A	1,78	0,35	49,84	0,72	0,36	1,18	0,32	0,14	1,07	34,15	4,09	2,05	5,68	101,66
B	Spur	0,22	51,87	0,10	—	1,29	0,24	0,61	1,01	39,35	3,17	0,63	2,54	101,02
C	Spur	0,53	49,82	2,90	—	0,75	0,23	0,79	1,51	36,10	2,83	2,10	2,66	100,22
D	Spur	1,14	47,05	5,09	1,13	1,57	0,28	0,26	2,20	32,96	2,27	1,97	4,09	100,00

Alle diese Knochentheile enthielten auch Spuren von Mangan und, ausgenommen *B*, Spuren von Chlor.

Ferner wurden mitgetheilt (1) folgende Angaben über die Zusammensetzung eines Knochenfragments vom Bein des Oreodon (*A*) und vom Schulterblatt des Palaeotherium (*B*), gleichfalls aus der Tertiärformation bei Nebraska.

A	
Wasser	2,70
Organ. Subst.	2,50
Phosphorsäure	36,77
Kohlensäure	3,00
Fluor	3,20
Kalk	48,93
Kieselerde	3,40
Eisen u. Mangan	Spur
Summe	100,50

B			
Wasser	2,50	Kalk verb. mit Phosphorsäure	34,00
Organ. Subst.	3,20	„ „ „ Kohlensäure	5,35
Phosphorsäure	32,00	„ „ „ Flufssäure	3,66
Kohlensäure	4,20	„ „ „ Kieselsäure	0,30
Fluor	3,40	Magnesia	0,90
Eisenoxyd	4,50	Kiesels. Eisenoxyd . .	1,64
Thonerde	0,70	Kieselerde (löslich in ClH) .	0,30
Manganoxydul	0,80	Verlust	0,51
Natron	2,04	Summe	100,00

Wicke fand in dem Gehäusedeckel der Weinbergsschnecke (*Helix pomatia*) (2) 5,73 pC. phosphors. Kalk, 94,24 kohlens. Kalk nebst Spuren von Eisenoxyd und phosphors. Magnesia; er vermuthet, dafs der phosphors. Kalk vorzugsweise in den die Flächen des Deckels bedeckenden kleinen Wärzchen abgelagert sei. — Derselbe fand in einem Trochusdeckel (3) 98,72 pC. kohlens. Kalk und 1,28 pC. organische Substanz neben Spuren von phosphors. Magnesia. Schneckenschalen.

Hinterberger (4) hat Mittheilungen über die Seide Seide.

(1) Aus Owen's Geological Survey of Wiskonsin, Jowa and Minnesota in Edinb. Phil. J. LV, 109. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 224. Ueber die Zusammensetzung des Gehäuses der Helix pomatia vgl. Jahresber. f. 1852, 706. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 225. — (4) Wien. Acad. Ber. XI, 450; Pharm. Centr. 1853, 876.

und die Seidenzucht gemacht, welche hauptsächlich die Gewichtsverhältnisse bei der Entwickelung der Seidenraupen betreffen. Er giebt noch an, dafs nach Versuchen von Waltenberger beim Kochen des Seidenfaserstoffs mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin und Leucin entsteht.

Gallensteine. Planta und Kekulé (1) fanden in Steinen aus der Gallenblase eines 60jährigen Selbstmörders :

		I.	II.
Trockenverlust		4,89	5,02
In Alkohol lösliche Stoffe	Cholesterin	90,82	90,11
	verseifbares Fett	2,02	1,90
Rückstand	in Ammoniak löslich	0,20	0,54
	in Ammoniak unlöslich	1,35	1,56
Asche *)		0,28	0,38
In Wasser lösliche Stoffe		0,79	0,54
Verlust		—	
		100,35	100,00

*) Die Asche bestand im Wesentlichen aus kohlens. und phosphors. Kalk, und enthielt etwas Eisen und Spuren von Chlornatrium.

Just. Wolff (2) fand in einem Stein aus der Gallenblase eines 29jährigen, an Tuberculose gestorbenen Mädchens 1,38 Asche, und die andern Bestandtheile bestehend aus 87,22 pC. Cholesterin, 4,75 Wasser, 5,25 in Wasser löslichen Gallenbestandtheilen, 2,78 in Alkohol löslichen Bestandtheilen, Gallenblasenschleim und Gallenschleim.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 367; Pharm. Centr. 1854, 63. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 38.

Analytische Chemie.

Mohr (1) hat einige sehr zweckmäfsige, sowohl die Apparate wie die Methode selbst betreffende Verbesserungen der volumetrischen Analyse beschrieben. Die Mängel, welche sich bei der bisher allgemein angewendeten Gay-Lussac'schen Bürette fühlbar machten, beseitigt Mohr durch eine Bürette, welche eben so bequem in der Handhabung, als leicht anzufertigen ist (2). Das Mafsrohr derselben ist eine gerade, möglichst calibrische und in 5tel oder 10tel CC. getheilte Glasröhre, welche unten etwas verengt ist, um ein kleines Stückchen einer vulkanisirten Caoutchoucröhre aufzunehmen, an deren anderem Ende ein Stückchen Glasröhre, das zum Ausflufs dient, eingeschoben ist. Die Caoutchoucröhre kann oberhalb dieser Ausflufsröhre durch eine Klammer aus Messingdraht, den *Quetschhahn*, geschlossen werden. Die-Enden dieser Klammer sind nach den entgegengesetzten Seiten unter rechten Winkeln umgebogen und mit Druckplättchen versehen, so dafs sich die Klammer durch einen Druck auf diese Enden öffnet und nach Willkür einen Tropfen oder einen ganzen Strahl durchläfst. Die Art und Weise des Gebrauchs und der Füllung

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 129; Dingl. pol. J. CXXXII, 42. — (2) Eine Abbildung der Vorrichtung Pharm. J. Trans. XIII, 287. Ueber Anwendung des Mohr'schen Quetschhahns auf Büretten, Pipetten und Scheidetrichter vgl. Bolley in Schweizer. Gewerbebl., October 1853, 289; Dingl. pol. J. CXXXII, 84. Ueber andere Verbesserungen an Büretten vgl. im Anhang zum Bericht über analytische Chemie bei: Apparate.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

der mit dem Quetschhahn versehenen Meſsröhre, die an einem Stative senkrecht befestigt ist, so daſs man ihr jede beliebige Höhe geben kann, ergiebt sich von selbst. Sie läſst sich für alle Probeflüssigkeiten anwenden, mit Ausnahme des übermangans. Kalis, welches durch das Caoutchouc zersetzt wird.

Die bei alkalimetrischen Bestimmungen bis jetzt als Probesäure gebräuchliche Schwefelsäure ersetzt Mohr durch die krystallisirte Oxalsäure (C_2O_3, 3 HO = 63), deren Wirkung auf das Lackmuspapier fast so intensiv ist, wie die der Schwefelsäure, und welche in ihrer wässerigen Lösung nicht schimmelt. 63 Grm. (1 Aeq.) dieser Säure werden in Wasser gelöst, so daſs die Lösung genau 1 Liter beträgt. Dieser sauren Probeflüssigkeit entspricht eine zweite, alkalische, die aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, daſs beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volum der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugefügten Lackmustinctur aus Roth in Blau verwandelt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschlieſst Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen eine Glasröhre von der Form einer Chlorcalciumröhre gesteckt ist, die jedoch mit einem fein geriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist. Die innere Luft kann sich so mit der äuſseren ins Gleichgewicht setzen, ohne daſs Kohlensäure hinzutritt.

Zu einer alkalimetrischen Probe wiegt Mohr von dem geglühten und wasserleeren Alkali $^1/_{10}$ Aeq. in Grammen ab, also von Soda 5,32 Grm., von Potasche 6,92 Grm., welche im reinen Zustande 100 CC. der Probesäure sättigen würden. Das mit etwas Lackmustinctur versetzte Alkali wird in einem Kölbchen mit Probesäure versetzt, bis das Blau in Violett übergeht; man erhitzt nun zum Sieden und läſst noch mehr Probesäure zuflieſsen, bis die Farbe voll-

kommen zwiebelroth geworden ist, worauf man noch entschieden übersättigt, bis zu den nächsten vollen 5 oder 10 CC. Durch Kochen, Schütteln und zuletzt Aussaugen mittelst einer Glasröhre wird alle Kohlensäure entfernt. Der um 2 bis 5 CC. überschrittene Sättigungspunkt des Alkali's wird nun genau bestimmt, indem man aus einer in $1/_{10}$ CC. getheilten Handpipette Probenatron tropfenweise und unter Umschwenken zufliefsen läfst, bis die Farbe aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau umschlägt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probenatron werden von den verbrauchten Cubikcentimetern Probesäure abgezogen, der Rest giebt unmittelbar die Procente an reinem kohlens. Alkali. Bei kohlensäurefreien Alkalien oder Oxyden kann man direct mit der Säure bis zum Rothwerden der Lackmustinctur gehen. Zinkoxyd, gebrannter Kalk, Magnesia, Kalk- und Baryt-Wasser lassen sich rasch und mit grofser Schärfe quantitativ bestimmen. Um den Ammoniakgehalt eines Salzes zu titriren, destillirt man dasselbe mit Wasser und etwas Aetzkalk in 200 bis 300 CC. der mit etwas Lackmustinctur rothgefärbten Probesäure und titrirt den nicht gesättigten Theil der letzteren mit Probenatron (vgl. auch Boussingault's Verfahren S. 657 ff.). Das Verfahren bei acidimetrischen Proben bedarf keiner weiteren Erläuterung. Auch in zusammengesetzten Aethern, z. B. Essigäther, die man in einem verschliefsbaren Glas mit einem bestimmten Volum Probenatron zerlegt, läfst sich in dieser Weise der Säuregehalt und somit die Reinheit ermitteln. Statt des Probenatrons läfst sich auch eine Auflösung von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak anwenden, die man auf die Probesäure titrirt hat. Den Sättigungspunkt erkennt man an der bleibenden Trübung, die man bei einem untergelegten schwarzen Papier auf einen Tropfen genau sehen kann.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

Bunsen (1) hat die volumetrische Analyse mit einer

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 265; Pharm. Centr. 1853, 545; Ann. ch. phys. [3] XLI, 339.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit bereichert. Das Princip, welches derselben zu Grunde liegt, läuft einfach darauf hinaus, dafs man eine den zu bestimmenden Stoffen äquivalente Menge Jod aus einer Lösung von Jodkalium ausscheidet und dieses mittelst schwefliger Säure titrirt. Die Ausscheidung des Jods aus der Jodkaliumlösung geschieht dadurch, dafs man aus der zu untersuchenden Substanz mittelst Salzsäure Chlor entwickelt und dieses in die Jodkaliumlösung leitet, wobei jedes Aequivalent Chlor ein Aequivalent Jod frei macht. Die Methode ist demnach auf alle die Körper anwendbar, in welchen wenigstens Ein Bestandtheil mit Salzsäure behandelt Chlor entwickelt.

Um das ausgeschiedene Jod volumetrisch mittelst schwefliger Säure zu bestimmen, bedarf man einer genau titrirten Lösung von Jod in Jodkalium und einer Lösung von schwefliger Säure, welche auf 10000 Th. Wasser höchstens 3 bis 4 Th. schwefliger Säure enthält. Aufserdem ist eine wässerige Jodkaliumlösung, auf 10 CC. etwa 1 Grm. Salz enthaltend, erforderlich. Dieselbe darf sich auf Zusatz von reiner Salzsäure nicht färben. Ferner eine sehr verdünnte wässerige, am besten jedesmal frisch bereitete klare Lösung von Stärke, die nicht mit Alkohol versetzt sein darf.

Zur Bereitung der *Jodprobelösung* trocknet man möglichst reines Jod bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium, wiegt g Grm. davon zwischen Uhrgläsern ab und löst in einem Litermafs die abgewogene Menge durch concentrirte Jodkaliumlösung auf. Fafst ein Bürettengrad wie gewöhnlich 0,5 CC., so verdünnt man die erhaltene Lösung mit so viel Wasser, dafs deren Volum $\frac{g}{0{,}005}$ CC. beträgt. Jeder Bürettengrad enthält dann 0,0025 Grm. des angewendeten Jods. Da das im Handel vorkommende Jod, selbst das reinste, Spuren von Chlor enthält, so ist es nothwendig, dasselbe vorher zu bestimmen. Diefs geschieht, indem man eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter

schwefliger Säure löst, mit Silbersolution fällt und das vor dem Abfiltriren mit Salpetersäure digerirte Jod- und Chlorsilber dem Gewicht nach ermittelt, oder einfacher, man bestimmt den wahren Gehalt an reinem Jod durch die unten beschriebene volumetrische Analyse des sauren chroms. Kalis. Das Ablesen an der Bürette, deren Grade 0,5 CC. fassen, geschieht bei dieser vollkommen haltbaren Jodlösung zur Vermeidung der Parallaxe so, dafs man das zwischen Daumen und Zeigefinger beweglich gehaltene Instrument vertical herabhängen läfst. Man fafst dabei die untere Wölbung des Flüssigkeitsmeniscus ins Auge, sobald dieser mit einer entfernten Horizontallinie coïncidirt. Verzögert man das Ablesen so lange, bis das Flüssigkeitsniveau constant ist, so kann man bis auf $\frac{1}{10}$ Grad genau ablesen. Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

Von der verdünnten schwefligen Säure bereitet man zweckmäfsig 20 bis 30 Liter auf einmal, damit die durch den Luftzutritt bewirkte Aenderung im Säuregehalt während der Dauer eines Versuchs verschwindend klein bleibt. Um der Säure die richtige Verdünnung zu geben, versetzt man 20 bis 30 Liter Wasser mit einer kleinen Mafsflasche voll concentrirter schwefliger Säure, mifst von der durchgeschüttelten Flüssigkeit 100 Bürettengrade ab und prüft das Abgemessene nach Zusatz von etwas klarer Stärkelösung mit der Jodprobelösung. Sind von dieser τ Grade zur Zerstörung der Säure nöthig, so mischt man, da die in einem Bürettengrad enthaltene Menge Jod = 0,0025 Grm. ist, noch $\frac{48}{\tau}$ der kleinen Mafsflaschen der concentrirten schwefligen Säure zu dem ganzen Vorrath der verdünnten Säure. Dieselbe enthält dann annähernd 0,03 pC. schweflige Säure. Mit einer Säure, welche mehr als 0,04 pC. enthält, fallen die volumetrischen Bestimmungen nicht mehr constant aus.

Die einzelnen Anwendungen der volumetrischen Methode sind nun die folgenden :

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

1. *Jodbestimmung.* Man löst die gewogene Jodprobe in der Jodkaliumflüssigkeit (auf 0,1 Grm. Jod 4 bis 5 CC. Jodkaliumlösung) und fügt der braunen Flüssigkeit so viele in einem Stöpselcylinder abgemessene Mafse der schwefligsauren Normalflüssigkeit zu, dafs die braune Farbe vollkommen verschwindet, wobei man die an den Wänden des Stöpselcylinders adhärirende Säure jedesmal mit destillirtem Wasser in das Becherglas nachspült, das Mefsgefäfs aber vor jeder neuen Füllung mit der schwefligs. Normalflüssigkeit wieder ausschwenkt. Um nun die Jodmenge x zu finden, welche zur theilweisen Zerstörung der im Ueberschufs angewendeten schwefligen Säure gedient hat, ermittelt man die Jodmenge, welche erforderlich ist, um die noch vorhandene schweflige Säure zu zerstören. Nach Zusatz von 3 bis 4 CC. der sehr verdünnten klaren Stärkelösung tröpfelt man die Jodprobelösung ein. Waren bis zum Eintritt der Bläuung $t_{\prime}$ Bürettengrade erforderlich und sind in einem Bürettengrad a Jod enthalten, so beträgt die zur Zerstörung der zugesetzten n Mafs schwefliger Säure nöthige Jodmenge $x + a\,t_{\prime}$. Ermittelt man ferner mit der Bürette die Jodmenge a t, welche zur Zerstörung von 1 Mafs schwefliger Säure nöthig ist, so ergiebt sich die Gleichung $x + a\,t_{\prime} = n\,a\,t$ und daraus $x = a\,(nt - t_{\prime})$. Wog mithin die angewandte Jodprobe A, so ist der Jodgehalt derselben in Procenten ausgedrückt $x_{\prime} = \frac{100\,a}{A}\,(nt - t_{\prime})$. Setzt man $\frac{100\,a}{A} = 1$, d. h. wiegt man zur Probe genau das Gewicht 100 a ab, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen $nt - t_{\prime}$ den Jodgehalt der Probe in Procenten an.

2. *Chlor.* Das Chlor zersetzt die Jodkaliumlösung schon in der Kälte augenblicklich und vollständig, unter Abscheidung von 1 Aeq. Jod. Bestimmt man dieses volumetrisch, wie eben angegeben, so erhält man die gesuchte Chlormenge x aus der Gleichung $x = \frac{Cl}{J}\,a\,(nt - t_{\prime})$, oder in Procenten, wenn die Menge A zum Versuch genommen wurde,

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

$x = \frac{100\ Cl}{AJ}\ a\ (nt - t_{,})$. Indem Bunsen eine Röhre von bekanntem Inhalt bei bekannter Temperatur und Barometerstand mit reinem Chlor füllte, dieses sodann durch Jodkalium absorbiren liefs und das abgeschiedene Jod volumetrisch bestimmte, erhielt er hieraus für das specifische Gewicht des Chlors die Zahl 2,4482 (berechnet 2,4489), was die aufserordentliche Genauigkeit des Verfahrens erweist.

3. *Brom.* Eine Lösung von Brom wird in derselben Weise wie Chlor bestimmt. Zur Berechnung dient die Formel : $x = \frac{100\ Br}{AJ}\ a\ (nt - t_{,})$.

4. *Chlor und Brom.* Zur Prüfung des Broms auf einen Chlorgehalt genügt es, eine scharf getrocknete Menge A desselben in Jodkaliumflüssigkeit zu lösen und das dadurch abgeschiedene Jod a (nt — t,) zu ermitteln. Die der Berechnung zu Grunde liegenden Bedingungsgleichungen, in welchen Chlor mit y und Brom mit x bezeichnet ist, sind : $x + y = A$; $\frac{J}{Br}\ x + \frac{J}{Cl}\ y = a\ (nt - t_{,})$, woraus sich ergiebt :

$$y = \frac{a(nt - t_{,}) - \frac{J}{Br}\ A}{\frac{J}{Cl} - \frac{J}{Br}}.$$

5. *Chlor und Jod.* Ist ein Gemenge oder eine Verbindung von x Chlor und y Jod zu bestimmen (bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Chlorverbindung, welches der in der Praxis am häufigsten vorkommende Fall ist), so mifst man zwei gleich grofse Mafse der diese Körper enthaltenden Flüssigkeiten ab. In dem einen Mafs bestimmt man das Jod als Jodpalladium, in dem anderen ermittelt man volumetrisch die Jodmenge a (nt — t,), welche dem darin enthaltenen Chlor und Jod zusammengenommen äquivalent ist. Nennt man das durch Glühen des Jodpalladiums erhaltene Palladium π, so hat man die Bedingungsgleichung : $\frac{J}{Pd}\pi = y$, woraus sich ergiebt : $x = \frac{Cl}{J}\ a\ (nt - t_{,}) - \frac{Cl}{Pd}\ \pi$. Sind keine anderen Chlorverbindungen vorhanden, so be-

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

stimmt man in dem einen, durch schweflige Säure entfärbten, Mafs der Lösung das Brom und Jod zusammen genommen durch Fällung mit Silbersolution.

6. *Chlorigsaure und unterchlorigsaure Salze.* — Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkaliumflüssigkeit und fügt Salzsäure zu, bis zur schwach sauren Reaction. Aus der in der Lösung abgeschiedenen Jodmenge $a(nt - t_{,})$, welche man volumetrisch bestimmt, ergiebt sich das Gewicht der chlorigen Säure x oder der unterchlorigen Säure $x_{,}$ aus den nachstehenden Gleichungen, worin A = dem Gewicht des angewandten Salzes :

$$x = \frac{100\,\ddot{\dot{Cl}}}{4\,J\,A}\,a(nt - t_{,}); \qquad x_{,} = \frac{100\,\dot{Cl}}{2\,J\,A}\,a(nt - t_{,}).$$

Wendet man bei der technischen Prüfung des Chlorkalks, wozu sich die Methode vortrefflich eignet, so viel von einer Lösung desselben an, als dem Gewichte von $\frac{100\,Cl}{J}$ a trockenem Chlorkalk entspricht, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen $(nt - t_{,})$ die Bleichkraft des Products unmittelbar in Chlorprocenten an.

7. *Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff.* — Diese beiden Körper lassen sich nur dann mit Genauigkeit durch Jod bestimmen, wenn ihre Menge in einer wässerigen Lösung 0,04 pC. nicht übersteigt. Eine concentrirtere Säure verdünnt man defshalb in einem graduirten Mafsgefäfs so weit mit ausgekochtem, bei Luftabschlufs erkaltetem Wasser, bis sie bei dem Gesammtvolumen P die geforderte Concentration erlangt hat. Von diesem werden p Volumtheile mit Stärkelösung versetzt und die zu ihrer Zerstörung nöthige Jodmenge at volumetrisch bestimmt. Die im Vol. P enthaltene Säure ist dann bei schwefliger Säure : $x = \frac{P\,\ddot{S}}{p\,J}\,at$; bei Schwefelwasserstoff $x_{,} = \frac{P\,\acute{H}}{p\,J}\,at$.

8. *Chromsaure Salze.* Ein chroms. Salz entwickelt beim Kochen mit einem Ueberschufs an rauchender Salzsäure auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor, und diese machen in

einer Jodkaliumlösung eine gleiche Anzahl Jodatome frei. Ermittelt man die aus einer gewogenen Menge chroms. Kali's erhaltene Jodmenge $a(nt - t,)$, so ergiebt sich die in A enthaltene Chromsäure x in Procenten aus der Gleichung : $x = \frac{200\ \ddot{Cr}}{A\ 3\ J}\ a\ (nt - t,)$. — Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt 0,2 bis 0,4 Grm. des Salzes in ein 30 bis 40 CC. haltendes Kölbchen, füllt dasselbe zu $^2/_3$ mit rauchender Salzsäure und leitet das durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen entwickelte Chlor (mittelst eines Rohrs, das mit dem Kölbchen durch eine vulkanisirte Caoutchoucröhre ohne Ligatur verbunden ist) in eine etwa 160 CC. fassende, mit Jodkaliumlösung gefüllte, umgekehrte Retorte, deren Hals zur Aufnahme emporgedrückter Flüssigkeit bauchig erweitert ist. In die Mündung des Gasleitungsrohrs steckt man ein Glaskügelchen mit zugeschmolzenem Stiel als Ventil. Nach beendigter Chlorentwickelung entleert man den Inhalt der Retorte in ein Becherglas, und bestimmt das ausgeschiedene Jod $a(nt - t,)$ auf die oben angegebene Weise. Wendet man durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes, völlig wasserfreies saures chroms. Kali an, so erhält man aus der Gleichung $a = \frac{3\ J\ A}{(\dot{K} + 2\ \ddot{Cr})\ (nt - t,)}$ die Menge reinen Jods, welche dem in einem Bürettengrad enthaltenen unreinen Jod entspricht.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

9. *Chlorsaure Salze.* — Bei der Einwirkung von erwärmter concentrirter Salzsäure auf chlors. Salze werden auf 1 Aeq. Chlorsäure stets 6 Aeq. Jod abgeschieden. Wird diese Jodmenge volumetrisch bestimmt, so erhält man die in A angewandtem chlors. Salz enthaltene Chlorsäure x in Procenten $x = \frac{100\ \ddot{Cl}}{A\ 6\ J}\ a\ (nt - t,)$.

Jodsäure (welche für je 1 Aeq. JO_5 4 Aeq. Chlor liefert), Vanadinsäure, Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Ozon u. s. w. lassen sich in ähnlicher Weise volumetrisch bestimmen.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

10. *Superoxyde des Mangans, Blei's, Nickels, Kobalts.* — Zur Ermittelung des Procentgehalts an Mangansuperoxyd x in einer Braunsteinprobe A dient die Formel $x = \frac{100\ Mn}{A\ J}\ a\ (n\,t - t_{,})$. Der Versuch wird genau so ausgeführt, wie bei der Analyse der chroms. Salze beschrieben ist (1).

11. *Ceroxyd und Lanthanoxyd.* Man scheidet beide Oxyde als oxals. Salze ab, löst diese in concentrirter Schwefelsäure auf und fällt mit Kalihydrat. Die erhaltenen Oxydulhydrate werden in concentrirter Aetzkalilösung suspendirt, mit einem Strom Chlorgas behandelt und dann sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag (welcher nach einem Versuch von Kjerulf, aus welchem auch das S. 340 an-

(1) Aus Versuchen, welche G. Krieger (Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 472; Chem. Gaz. 1853, 450) unter Bunsen's Leitung angestellt hat, geht hervor, dafs das Manganoxydoxydul, wenn es mit Eisenoxyd, mit Thonerde oder mit Beryllerde, oder überhaupt mit Metalloxyden von der Formel M_2O_3 geglüht wird, in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet; ist das damit geglühte Oxyd eine stärkere Basis, wie Kupfer-, Blei-, Cadmium-, Wismuth-, Zinkoxyd, Magnesia, Baryt, Strontian oder Kalk, so geht das Manganoxydoxydul hierbei in Manganoxyd über, indem das damit geglühte fremde Oxyd an die Stelle des Manganoxyduls tritt. Will man nun ein Oxyd des Mangans, welchem nur Eisenoxyd oder Thonerde beigemengt ist, nach dem Glühen an der Luft volumetrisch bestimmen, so hat man die erhaltenen Zahlenwerthe in der Formel : $x = \frac{a\,(n\,t - t_{,})\ Mn_3O_4}{J}$ zu substituiren, wo man die Menge des Manganoxydoxyduls erhält; ist aber eins der anderen oben erwähnten Oxyde und auch in genügender Menge vorhanden, so wird der Versuch in derselben Weise, die Berechnung aber nach der Formel : $x = \frac{a\,(n\,t - t_{,})\,.\,Mn_2O_3}{J}$ ausgeführt. Kennt man nicht die Menge der vorhandenen anderen stärkeren Base, so löst man eine gewogene Probe P mit einer die Hälfte ihres Gewichts betragenden Menge Zinkoxyd (N) auf, fällt mit kohlens. Natron, bestimmt die Menge des Niederschlags nach längerem Glühen desselben an der Luft und wendet von diesem Niederschlag das Gewicht p zur Prüfung an. Der Procentgehalt an Manganoxyd in der Probe P ergiebt sich dann aus der Formel : $x = \frac{100\ N}{P\,p} \times \frac{a\,(n\,t - t_{,})\,Mn_2O_3}{J}$.

geführte Atomgewicht des Cers berechnet ist, das Cer in der Form von Ceroxydoxydul, CeO, Ce_2O_3, enthält) wird noch feucht im Kölbchen mit rauchender Salzsäure übergossen; die braune Lösung entwickelt beim Erhitzen auf 1 Aeq. Ceroxyduloxyd 1 Aeq. Chlor, welches 1 Aeq. Jod abscheidet. Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

12. *Substanzen, welche durch Chlor leicht höher oxydirt werden.* Sie werden mit rauchender Salzsäure und einer gewogenen Menge reinen zweifach-chroms. Kali's p erhitzt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung geleitet, worin man das dadurch abgeschiedene Jod wie gewöhnlich bestimmt. Die gefundene Menge desselben a (n t — t,) ist gleich der dem angewandten chroms. Kali äquivalenten Jodmenge $\frac{p\,3\,J}{\dot{K}\,\ddot{Cr}_2}$, weniger der dem angewandten Oxydul äquivalenten Jodmenge. Aus dem so erhaltenen Jodäquivalent der gesuchten Substanz läfst sich dann das Gewicht der Substanz selbst leicht berechnen. Um in dieser Weise Eisenoxydul für sich oder neben Eisenoxyd zu bestimmen, füllt Bunsen zunächst das Destillirkölbchen zu $^2/_3$ mit rauchender Salzsäure und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure mittelst einiger in die Säure geworfenen Körnchen kohlens. Natrons. Die in offenen weiten Glasröhrchen abgewogenen Proben von chroms. Kali nebst der zu untersuchenden Substanz werden sodann zugefügt und wie beim chroms. Kali angegeben verfahren. Um metallisches Eisen oder Eisenoxyd zu bestimmen, werden diese im Kölbchen in Salzsäure gelöst, und bei Luftabschlufs (wozu eine von Bunsen beschriebene und a. a. O. abgebildete Glasröhre dient, die auf das Kölbchen gesteckt wird) die völlige Reduction durch eine an einen Platindraht gegossene Zinkkugel bewirkt. — Auch zur Ermittelung der arsenigen Säure ist dieses Verfahren von Bunsen angewendet worden.

W. Hempel (1) benutzt das Verhalten der Oxalsäure

(1) Mém. sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Lausanne 1853.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

zu einer Auflösung von übermangans. Kali (welches erstere unter Zerstörung der Farbe zu Kohlensäure oxydirt) zur volumetrischen Bestimmung einer Anzahl von Substanzen, insbesondere des Kalks, des Golds, Mangans, Quecksilbers, Blei's, des Chromoxyds und der Chromsäure, sowie des Chlors. Er wendet eine Auflösung an, die in 1000 CC. 3,15 Grm. Oxalsäure (C_2O_3, 3 HO) enthält, und eine Lösung von übermangans. Kali, die mit Oxalsäure so titrirt ist, dafs sie das gleiche Volum der obigen Lösung nahezu entfärbt. Zur Beschleunigung der Reaction und zur Verhinderung der Bildung von oxals. Manganoxydul fügt man etwas verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure zu. Will man Oxalsäure in einer Lösung bestimmen, welche noch andere, auf übermangans. Kali wirkende Substanzen enthält, so fällt man mit Chlorcalcium und Ammoniak, löst sodann den oxals. Kalk in verdünnter Salpetersäure und titrirt nun mit der Chamäleonlösung.

Zur volumetrischen Bestimmung des *Kalks* fällt man denselben mit Oxalsäure und verfährt mit dem gewaschenen Niederschlag wie eben angegeben, oder aber man ermittelt im Filtrat den Ueberschufs der zugefügten Oxalsäure. Zur Ermittelung von Kalk (und Phosphorsäure) im Harn versetzt man etwa 100 CC. des letzteren mit Ammoniak, löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure, fällt sodann mit oxals. Kali und verfährt mit dem oxals. Kalk wie oben. Freie oder mit einem Alkali verbundene Phosphorsäure fällt man mit Chlorcalcium und Ammoniak, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt sodann mit der titrirten Oxalsäure, deren Ueberschufs man volumetrisch ermittelt. Hempel nimmt hierbei an, dafs der gefällte phosphors. Kalk 3 CaO, PO_5 sei. — Zur Bestimmung von *Gold* versetzt man die (kein freies Chlor enthaltende) Lösung mit einem Ueberschufs der Oxalsäure-Lösung und ermittelt sodann, nach dem Abfiltriren des in gelinder Wärme abgeschiedenen Golds, volumetrisch die unzersetzte Oxalsäure

im Filtrat (1 CC. der normalen Oxalsäurelösung = 0,003283 Grm. Gold). Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

Zur Bestimmung von *Mangan* fällt man dasselbe aus seiner (eisenfreien) Lösung mit unterchlorigs. Natron als Superoxyd, und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und einem Ueberschufs der titrirten Oxalsäurelösung; die nicht zersetzte Oxalsäure wird sodann volumetrisch ermittelt. Von käuflichem Braunstein digerirt man 0,218 Grm. als sehr feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und 100 CC. Oxalsäurelösung bis zur völligen Zersetzung; die überschüssige Oxalsäure wird sodann wie oben bestimmt. — Um in einer *Quecksilberchloridlösung* die Menge des Metalls zu erfahren, schlägt Hempel vor, dieselbe mit einem Ueberschufs von oxals. Ammoniak oder von Oxalsäure dem Sonnenlicht auszusetzen, wo nach einer Stunde alles Quecksilber als Chlorür ausgefällt sei ($2\,HgCl + C_2O_3, HO = Hg_2Cl + 2\,CO_2 + HCl$). Aus der Differenz der zersetzten und der noch vorhandenen Oxalsäure berechnet man die Menge des Metalls.

Die Bestimmung des *Blei's* geschieht, ähnlich der des Kalks, durch Fällung mit einem Ueberschufs von Oxalsäure und Ammoniak und Titrirung der Oxalsäure entweder im gefällten Salz, oder des Ueberschusses im Filtrat. Zur Titrirung der *Chromverbindungen* werden dieselben zuerst durch Schmelzen mit chlors. Kali und Aetzkali in chroms. Salz verwandelt, sodann die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssiger Oxalsäure erwärmt ($2\,CrO_3 + 3\,C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6\,CO_2$) und der Ueberschufs der letzteren mit übermangans. Kali volumetrisch ermittelt. Die Bestimmung des *Chlors* beruht auf der Umwandlung der Oxalsäure durch dasselbe in Kohlensäure; nach deren Vollendung ermittelt man den Ueberschufs der Säure. — Allen diesen Angaben Hempel's fehlen noch die experimentellen Belege, welche allein entscheiden können, ob alle oder nur einzelne dieser volumetrischen Bestimmungsweisen als Methoden in der Praxis Eingang finden werden.

Anwendung des Chlors in der Analyse.

Ueber die analytische Anwendung des Chlors ist eine Arbeit von Rivot, Beudant und Daguin erschienen (1), über welche Pelouze der franz. Academie der Wissenschaften berichtet hat (2). In der sehr weitläufig abgefafsten Abhandlung versuchen die Verfasser die im Allgemeinen bekannte Wirkungsweise des Chlors auf Metalloxyde und andere Körper und zwar auf nassem Wege, entweder bei Gegenwart eines Alkali's oder in saurer Lösung, zur Trennung von Oxyden oder zur Ueberführung in leicht bestimmbare Verbindungen anwendbar zu machen. Nachstehend ist das Wesentlichste der beschriebenen Beobachtungen mitgetheilt.

Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von ätzendem Alkali. — In einer heifsen und nicht zu wenig ätzendes Alkali enthaltenden Flüssigkeit wird Schwefelblei und selbst feingepulverter Bleiglanz rasch (bei 2 Grm. Substanz in $\frac{1}{2}$ Stunde) durch eingeleitetes Chlor in unlösliches Bleihyperoxyd und in schwefels. Alkali verwandelt. Das Bleihyperoxyd sei, nach dem Trocknen bei 100°, als solches zu wägen. Enthält ein Bleiglanz Gangart, so trennt man diese von dem Hyperoxyd durch Behandeln des letzteren mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Oxyd und zwar ohne Chlorentwickelung löst. — Bleioxyd und kohlens. Bleioxyd werden aus der auf 40 bis 50° erwärmten alkalischen Lösung durch Chlor als Hyperoxyd gefällt; in der Kälte löst sich aber, wenn ein genügender Ueberschufs von Alkali vorhanden ist, der anfangs entstehende gelbliche Niederschlag zu einer grünlichen, an der Luft ziegelroth werdenden Flüssigkeit wieder auf, welche das Blei als Hyperoxyd mit dem Alkali verbunden enthält.

In viel Kalilauge vertheiltes *Eisenoxyd* wird, wie schon aus Fremy's Versuchen bekannt ist, bei 30 bis 40° leicht

(1) Ann. min. [5] IV, 221; im Ausz. Compt. rend. XXXVII, 126; J. pharm. [3] XXIV, 169. — (2) Compt. rend. XXXVII, 835; Instit. 1853, 422; J. pr. Chem. LXI, 130; Pharm. Centr. 1854, 40; Chem. Gaz. 1854, 56.

in Eisensäure übergeführt; unter 0° findet diefs nicht statt und bei Gegenwart von Quarz oder anderen fein vertheilten Körpern selbst nicht bei 40 bis 50°. Gefälltes Schwefeleisen wird in alkalischer Lösung durch Chlor rasch zersetzt, indem der Schwefel in Schwefelsäure übergeht; das Eisen verwandelt sich erst nach vollkommener Oxydation des Schwefels in Eisensäure. Schwefelkies wird nur dann vollkommen zersetzt, wenn man denselben höchst fein vertheilt vorher mit starker Kalilauge 12 Stunden lang digerirt; enthält das Mineral Quarz, so entwickelt sich beim Einleiten des Chlors Sauerstoff, ohne Bildung von Eisensäure.

Anwendung des Chlors in der Analyse.

Die Oxyde des *Mangans* (die natürlichen langsam, die künstlichen rascher) werden durch Chlor in alkalischer Lösung bei mäfsiger Concentration und bei 40 bis 50° in Uebermangansäure verwandelt; unter 0° entsteht Manganoxyd, welches sich, wenn die Temperatur zunimmt, mit grüner Färbung löst. Bei 40 bis 50° liefern die mit Quarz, Kupfer- oder Kobaltoxyd gemengten Manganoxyde nur sehr schwierig Uebermangansäure.

Schwefelzink wird in heifser Kalilauge rasch von Chlor angegriffen; der Schwefel geht in Schwefelsäure über, das gebildete Zinkoxyd löst sich oder bleibt ungelöst, je nach der Menge des Chlors. Zur Analyse eines blei- und eisenhaltigen Zinkerzes benutzen die Verfasser dieses Verhalten in folgender Weise. 3 Grm. des fein geriebenen Minerals werden einige Stunden mit heifser concentrirter Kalilauge digerirt, sodann Chlor eingeleitet bis aller Schwefel verschwunden ist und die Flüssigkeit schwach nach Chlor riecht. Man filtrirt sodann und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure. Die Oxyde werden auf dem Filter mit kalter verdünnter Salzsäure gelöst, Blei (und etwas Zink) mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das zinkhaltige Schwefelblei wird in heifser Kalilauge vertheilt, durch Einleiten von Chlor in Hyperoxyd verwandelt und demselben nach mehrmaligem Waschen durch Decantiren das Zinkoxyd mittelst Essigsäure entzogen. Eisen und Zink werden nach ihrer

Anwendung des Chlors in der Analyse.

Verwandlung in Oxyde nach dem von H. Sainte-Claire-Deville (1) angegebenen Verfahren getrennt.

Natürliche Schwefelverbindungen des Kupfers, in sehr fein vertheiltem Zustand, werden in heifser Kalilauge leicht von Chlor angegriffen; Schwefel, Antimon, Arsen lösen sich als Säuren auf, Kupfer und Eisen bleiben als Oxyde ungelöst. Mineralien, welche Nickel (Kobalt), Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten, werden in folgender Weise analysirt : Man behandelt sie mit Königswasser bis zur Lösung der Metalle, übersättigt dann mit Kali, von dem man einen starken Ueberschufs zufügt, digerirt einige Stunden bei 30 bis 40°, und leitet dann 1 bis 1½ Stunden (auf 3 bis 4 Grm. Substanz) Chlor mit der Vorsicht ein, dafs das Alkali stets im Ueberschufs bleibt, sofern sich andernfalls ein Theil der Antimonsäure abscheidet. Die gefällten Oxyde des Eisens, Nickels (Kobalts) und Kupfers sind frei von Schwefel, Arsen und Antimon, welche als Säuren mit dem Alkali verbunden sind. Ein Bleigehalt stört hierbei nicht, wohl aber die Gegenwart des Zinks, das nur bei Chlorüberschufs ausgefällt wird. — Phosphorsäure kann, wie Arsen und Antimon, von solchen Metallen, die, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Blei, unlösliche Oxyde bilden, getrennt werden. — Schwefel, im freien Zustande, an Metalle gebunden oder als Bestandtheil organischer Materien, wird in alkalischer Lösung durch Chlor leicht in Schwefelsäure übergeführt und als solche bestimmbar. Vulcanisirtes Caoutchouc, welches öfters Bleiweifs und Zinkoxyd enthält, behandelt man zuerst längere Zeit mit kochender Salpetersäure, wodurch es fein zertheilt wird, übersättigt mit Kali und leitet Chlor ein. Zink- und Bleioxyd, nebst einer weifsen harzartigen Materie setzen sich ab, während der Schwefel vollkommen oxydirt wird; durch Essigsäure lassen sich die gefällten Oxyde von der harzartigen Materie trennen.

(1) In der S. 676 angef. Abhandl.

Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von essigsaurem Alkali und freier Essigsäure. Unter diesen Bedingungen wirkt das Chlor weniger kräftig oxydirend, als in alkalischer Lösung. Freier, wie an Metalle gebundener Schwefel wird nur sehr langsam oxydirt: Metalle, die keine Hyperoxyde bilden, bleiben in der Essigsäure gelöst, Mangan und Blei können dagegen leicht auf diese Art von anderen Metallen getrennt werden. Man versetzt die Lösung mit einer gewissen Menge essigs. Natrons, erwärmt auf 50 bis 60° und leitet Chlor ein, bis das Hyperoxyd sich abgeschieden hat; enthält die Lösung Eisen oder Kobalt, so ist indessen die Scheidung auf diesem Wege nur unvollkommen. Anwendung des Chlors in der Analyse.

Rivot, Beudant, Daguin und Bouquet (1) haben die in der *École des mines* gebräuchlichen analytischen Methoden und Trennungsweisen verschiedener Metalloxyde ausführlich beschrieben. Mehrere der von diesen Chemikern mitgetheilten Methoden sind schon länger bekannt, oder weichen doch nur wenig von bekannten ab; für andere besitzen wir bessere, wie sich aus dem nachstehenden Auszug ergeben wird. Analytische Methoden der École des mines.

Approximative Trennung des Eisenoxyds von alkalischen Erden wird versucht mittelst Ammoniak; das gefällte Oxyd wird nach starkem Glühen mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, welche die mitgefällten alkalischen Erden gröfstentheils ausziehen soll. Der mögliche Fehler soll nicht 3 pC. der Eisenmenge überschreiten. — Zur genaueren Scheidung wird der durch Ammoniak erhaltene, ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Salmiak Schwefelwasserstoff eingeleitet und sodann durch Ammoniak das Eisen als Schwefelmetall ausgefällt, das auf bekannte Weise in Oxyd verwandelt wird. — Die Ausfällung des Eisenoxyds in der Siedhitze aus einer möglichst neutralen Lösung scheint den Verfassern ganz unbekannt zu sein.

(1) Ann. min. [5] II, 521.

Analytische Methoden der École des mines.

Die *Trennung der Thonerde von alkalischen Erden* geschieht nach dem von H. Sainte-Claire-Deville (1) angegebenen Verfahren mittelst salpeters. Ammoniak, wefshalb wir hier darauf verweisen. — Für die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde wird keines anderen Verfahrens erwähnt, als der Behandlung der Oxyde mit Kali, oder der Ausziehung des mittelst Wasserstoff reducirten Eisens durch sehr verdünnte Salpetersäure.

Die *Trennung der Oxyde des Kobalts, Nickels und Zinks von den alkalischen Erden* geschieht durch anhaltende Behandlung der nur wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösung mit Schwefelwasserstoff. Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Eisen, wie bei der Analyse eines nickelhaltigen Schwefelkieses, so wird dieses partiell als Schwefelmetall mit ausgefällt; die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt geschieht alsdann mittelst Ammoniak in salpeters. Lösung.

Die *Trennung des Arsens und Antimons von Kobalt und Nickel* geschieht entweder durch Verflüchtigung der ersteren Metalle in einem raschen Strome Wasserdampf, der über das mit dem halben Gewicht Schwefeleisen gemengte, in einer Porzellanröhre zum Rothglühen erhitzte Mineral 4 Stunden lang (bei 2 Grm. Substanz) geleitet wird, oder das fein gepulverte Mineral wird mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. Mehrfach-Schwefelkalium eine Stunde lang geschmolzen und dann mit Wasser behandelt, wo sich Antimon und Arsen als Schwefelsalze lösen; die weitere Trennung geschieht wie gewöhnlich. Man darf dem Schwefelkalium kein kohlens. Alkali substituiren, da dieses Kieselerde aus der Gangart und dem Tiegel auflöst.

Analyse blei- und zinkhaltiger Erze. — Die Analyse eines Zinkerzes, welches kohlens. Bleioxyd nebst thon- und kalkhaltiger Gangart enthält, geschieht in folgender Weise. Wasser und Kohlensäure werden durch einfaches Glühen ermittelt; zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile be-

(1) In der S. 636 angef. Abhandl.

handelt man 2 Grm. Mineral mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand in viel heifser verdünnter Salzsäure auf, die man, um die Ausscheidung von Chlorblei zu verhindern, mit viel Salmiak oder Chlornatrium versetzt. Das Filtrat mufs alles Blei, Zink, Eisen, Kalk und etwas Thonerde, der Rückstand den unzersetzten Thon und Kieselerde enthalten. In letzterem trennt man die Kieselerde mittelst Kalilauge. Aus der verdünnten sauren Lösung wird das Blei (nebst etwas Zink) mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das zinkhaltige Schwefelblei wird durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure in schwefels. Salz verwandelt, dieses als solches gewogen, nachdem man vorher durch Wasser das schwefels. Zinkoxyd entfernt hat, dessen Lösung man mit der das übrige Zink enthaltenden vereinigt. Diese letztere wird mit Ammoniak unter Zusatz von Schwefelammonium gefällt, die Schwefelmetalle werden nach dem Auswaschen in Oxyde verwandelt und diese durch wiederholte Fällung mittelst Ammoniak getrennt. Auf den Thonerdegehalt des Niederschlags nehmen die Verfasser keine Rücksicht, und die angewendete Trennungsmethode des Eisens und Zinks halten sie für die genaueste, welche man für diese beiden Metalle kennt. Der Kalk wird als oxals. Salz gefällt und als kaustischer Kalk gewogen. Eine Auflösung von salpeters. Bleioxyd wird, nach den Verfassern, durch 12stündige kalte Digestion mit kohlens. Baryt vollkommen gefällt; nach H. Rose (1) findet die Fällung nur in der Siedhitze statt. Analytische Methoden der École des mines.

Die *Analyse von Cementen und hydraulischem Mörtel* geschieht nach folgender Methode. Durch starkes Glühen erhält man das Wasser und die Kohlensäure; letztere bestimmt man noch in einer besonderen Operation. Sodann werden etwa 3 Grm. der Substanz mit Salpetersäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure aufgenommen und in der Lösung Thonerde, Kalk,

(1) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem., 4. Aufl., I, 187.

Magnesia, Eisenoxyd und die Alkalien bestimmt; im Rückstand trennt man die lösliche Kieselerde mittelst Kalilauge; der ungelöste Antheil wird mit kohlens. Natron aufgeschlossen.

S. g. Analyse auf dem Mittelwege.

H. Sainte-Claire Deville (1) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die von ihm angewendeten Scheidungsmethoden, deren Princip im Jahresbericht für 1852, S. 715 schon angedeutet ist, und welche Deville, im Gegensatz zu der Analyse auf trockenem oder auf nassem Wege, als die *Analyse auf dem Mittelwege* bezeichnet. Seine Verfahrungsweisen beziehen sich auf die Trennung der Thonerde und der damit isomorphen Basen von den Alkalien und den alkalischen Erden, und dann auf die Trennung der Thonerde von den damit isomorphen Oxyden des Eisens, Mangans und Chroms.

Die Analyse einer in *Salpetersäure* gelösten Substanz, welche Thonerde, Eisenoxyd, Natron, Kali, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia enthält, wird in folgender Weise ausgeführt. Man verdampft zur Trockne und erhitzt in einer mit einem Platinblech bedeckten und tarirten Platinschale auf dem Sandbade nach und nach auf etwa 200 bis 250°, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine Entwickelung von Salpetersäure mehr andeutet, oder bis etwas salpetrige Säure frei wird. Der Rückstand — welcher Thonerde und Eisenoxyd als unverbundene Oxyde, die Alkalien und alkalischen Erden als neutrale salpeters. Salze, die Magnesia theils als neutrales, theils als basisch-salpeters. Salz enthält — wird mit concentrirtem salpeters. Ammoniak wiederholt befeuchtet und erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, sodann mit Wasser in gelinder Wärme digerirt. Wenn ein Tropfen Ammoniak in der erhaltenen heifsen Lösung seinen Geruch nach dem Umschütteln behält und keine Trübung verursacht, so ist man sicher, dafs die Thonerde und das Eisenoxyd, und nur

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 5; J. pr. Chem. LX, 1.

diese, völlig ungelöst geblieben sind. Letztere werden mit heifsem Wasser durch Decantiren in dem nämlichen Gefäfs ausgewaschen, worin die Trennung geschah, und nach dem Glühen gewogen. Bei Anwesenheit von Mangan bleibt dieses mit dem Eisenoxyd und der Thonerde als Hyperoxyd zurück, ohne dafs das Verfahren beim Erhitzen geändert würde; man erkennt den Punct, wo man zu erhitzen aufhören mufs, daran, wenn die Salzmasse gleichförmig schwarz geworden ist. Ist Chromoxyd vorhanden, so wird dieses ganz in chroms. Alkali verwandelt und geht als solches in Auflösung. S. g. Analyse auf dem Mittelwege.

Das Gemenge von Thonerde, Eisenoxyd und Mangansuperoxyd wird mit mäfsig starker Salpetersäure behandelt, wo das letztere mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt (es wird als Manganoxydoxydul und, zur Controle, als schwefels. Salz gewogen). Die Lösung wird in einem tarirten Platintiegel verdampft, stark geglüht und die Oxyde gewogen. Eine bestimmte Menge dieser letzteren wird nun in einem Platinschiffchen, das auf Platinblech in eine enge Porcellanröhre eingeschoben ist, zuerst in einem Strom von Wasserstoffgas, sodann in einem raschen Strom von salzs. Gas gut geglüht, nach dem Erkalten die Salzsäure wieder durch Wasserstoff verdrängt und die im Platinschiffchen befindliche Thonerde mit der Vorsicht gewogen, dafs man das Schiffchen noch heifs in eine verschliefsbare Röhre bringt, welche mit gewogen wird. Das Gewicht des Eisenoxyds erhält man aus der Differenz des Gewichtes der gemengten Oxyde und der Thonerde; bei einem Mangangehalt hat sich dieses, wie das Eisen, als krystallisirtes Chlorür im vorderen Theil der Röhre angesetzt. Sie werden durch eingeleiteten, mit etwas Salzsäure geschwängerten, Wasserdampf aus der Röhre gespült. Man trennt das Eisen vom Mangan, indem man die Lösung in einem tarirten Platintiegel mit Schwefelsäure verdampft und den mit Salpetersäure befeuchteten Rückstand gelinde glüht, bis er nicht mehr an seinem Gewicht abnimmt. Nach dem Wägen

S. g. Analyse auf dem Mittelwege.

entzieht man das schwefels. Manganoxydul mit Wasser und wägt das ungelöst gebliebene Eisenoxyd. War das Mangan als Hyperoxyd dem Eisenoxyd beigemengt, so löst man beide in einem Gemisch von gleichen Aeq. Oxalsäure und Salpetersäure und verdampft sodann mit Schwefelsäure.

Zur Trennung der Magnesia von den alkalischen Erden und den Alkalien versetzt man die dem Volum nach 3 bis 4 Deciliter betragende Lösung kalt mit krystallisirtem oxals. Ammoniak in geringem Ueberschufs, filtrirt nach 7 bis 8 Stunden den ausgefällten Kalk (Baryt und Strontian) ab, verdampft in einer Platinschale, erhitzt bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze, fügt dann etwas Wasser und einen Ueberschufs von reiner Oxalsäure zu. Nach dem Verdampfen wird geglüht, und die zurückbleibende Magnesia durch Wasser von den Alkalien getrennt. Ein Mangangehalt bleibt bei der Magnesia; sie wird dann nach der Wägung mit concentrirtem salpeters. Ammoniak heifs behandelt, wo das Mangan ungelöst bleibt.

Silicate, welche in Säuren löslich sind und die z. B. Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk, Kali, Natron und Lithion als Bestandtheile enthalten, werden von Deville in folgender Weise analysirt. Das gepulverte, mit Wasser befeuchtete Mineral wird unter Umrühren in einer tarirten Platinschale mit Salpetersäure digerirt, zur Trockne verdampft, wie oben angegeben, bis die Entwickelung der sauren Dämpfe aufhört, erhitzt und sodann mit salpeters. Ammoniak behandelt. Die Lösung wird decantirt oder, wenn nöthig, filtrirt, die in der Schale nebst der Kieselerde ungelöst gebliebenen Oxyde werden mit Salpetersäure behandelt, wo Manganhyperoxyd nebst Kieselerde zurückbleiben. Eisenoxyd und Thonerde trennt man wie oben beschrieben; dem Gemenge von Manganhyperoxyd und Kieselerde wird durch eine Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure das Mangan entzogen und letzteres als schwefels. Salz gewogen. Die alkalischen Erden werden wie im oben angeführten

Beispiel abgeschieden und die Alkalien nach den gewöhnlichen Methoden getrennt. 8. g. Analyse auf dem Mittelwege.

Zur Aufschliefsung in Säuren unlöslicher Silicate wählt Deville den Kalk, der schon in geringer Menge mit denselben ohne Gasentwickelung zu einem Glase schmilzt, welches leicht von Säuren zerlegt wird. Das gepulverte und zur Wasserbestimmung geglühte Mineral (2 bis 3 Grm.) wird in einem tarirten (nur 5 bis 6 Grm. wiegenden) Platintiegel mit gepulvertem kohlens. Kalk bedeckt, einige Zeit auf etwa 200° erhitzt, sodann gewogen, sorgfältig gemengt und über der Lampe mittelst des Gebläses zum vollkommenen Schmelzen erhitzt. Das vom Platintiegel getrennte Glas, welches, wenn der Kalk rein war, noch gerade so viel wiegt, als das gefrittete Gemenge, wird im zerriebenen Zustande mit Salpetersäure digerirt, wo sich in wenigen Minuten eine klare Kieselgallerte bildet. Auf 1 Th. des Minerals nimmt Deville bei Feldspath, Porphyr 0,15 bis 0,2 Th., bei feldspathähnlichen Mineralien 0,23 Th., bei Thonerde-Silicaten, Disthen u. s. w. 0,3 bis 0,4 Th., bei Korund 0,4 bis 0,5 Th. Aetzkalk oder etwa das Doppelte an kohlens. Kalk. Bei Vermehrung des Kalks ist eine um so gröfsere Hitze erforderlich, um die Masse zu einem homogenen Glase zu schmelzen. — Eisen und Mangan lassen sich aus einem Mineral (noch vor dem Aufschliefsen durch Kalk) durch hinreichend langes Glühen in einem Strom von salzs. Gas entfernen; die verflüchtigten Chlorverbindungen werden gesammelt und die Metalle bestimmt; mit dem zurückgebliebenen Antheil verfährt man in der oben beschriebenen Weise. Den zu den Aufschliefsungen verwendeten kohlens. Kalk bereitet Deville durch Auflösen von weifsem Marmor in Salpetersäure, Glühen der verdampften Masse in einer Platinschale, bis ein Theil des Salzes zersetzt ist, Auflösen in heifsem Wasser und Eingiefsen des kalten Filtrats in concentrirtes kohlens. Ammoniak. Der gefällte Kalk ist sorgfältig zu waschen, damit kein salpeters. Ammoniak zurückbleibt.

Entfernung von Salmiak bei Analysen.

L. Smith (1) empfiehlt, zur Entfernung gröfserer Mengen von Salmiak bei Analysen, statt der Verflüchtigung desselben durch Erhitzen, seine Zersetzung durch etwa das dreifache Gewicht reiner Salpetersäure, die man entweder der Flüssigkeit oder dem Verdampfungsrückstand zusetzt. Die Masse erhitzt man sodann in einem Kolben oder in einer Porcellanschale, wo die Zersetzung ruhig unter Gasentwickelung vor sich geht.

Reagens auf reducirende Körper.

Nach J. Löwenthal (2) ist eine frisch bereitete verdünnte und mit einigen Tropfen von oxydulfreiem Eisenchlorid vermischte Lösung von Ferridcyankalium ein empfindliches Reagens auf Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle, welche (letztere nach Zusatz von Salzsäure) einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung hervorrufen. — In ähnlicher Weise läfst sich noch Eisenoxyd in einer Flüssigkeit entdecken, worin dieses durch Schwefelcyankalium nicht mehr angezeigt wird, wenn man die betreffende Flüssigkeit mit etwas Ferridcyankalium mischt und dann sehr verdünntes Zinnchlorür zufügt.

Prüfung der Knochenkohle.

Corenwinder (3) schlägt vor, die Menge von Kalk, welche von einer gewissen Quantität Beinschwarz absorbirt wird, als Mafsstab für den Werth des letzteren zu seinen Anwendungen (in Zuckerfabriken z. B.) zu wählen. Man digerirt die Beinschwarz-Proben (etwa 50 Grm.), die sich in demselben Zustand der Vertheilung befinden müssen, etwa eine Stunde lang mit $\frac{1}{10}$ Liter einer titrirten Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, und bestimmt sodann volumetrisch in dem Filtrat die Menge des Kalks. Corenwinder wendet eine Probesäure an, die in einem Liter 20 Grm. SO_3, HO enthält und die das gleiche Vol.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 94; Pharm. J. Trans. XIII, 287; Pharm. Centr. 1853, 240. — (2) J. pr. Chem. LX, 267; J. pharm. [3] XXV, 79. — (3) Compt. rend. XXXVII, 610; J. pr. Chem. LXI, 51; Dingl. pol. J. CXXX, 221; Pharm. Centr. 1853, 897.

Zuckerkalklösung (auf 125 bis 130 Grm. Zucker 15 bis 20 Grm. Aetzkalk enthaltend) neutralisirt.

Bestimmung der Kohlensäure. Werther (1) beschreibt einen von Geisler in Berlin verfertigten Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure, welcher den Vortheil hat, dafs er während des Erkaltens der erwärmten Flüssigkeit keiner besonderen Ueberwachung bedarf, um das Zurücksteigen der Säure in den Entwickelungsbehälter zu verhüten, und dafs in ihm, aufser der zum Trocknen der Kohlensäure bestimmten Schwefelsäure, eine andere Säure zur Zersetzung der Substanzen, bei denen Schwefelsäure hinderlich sein würde, angewendet werden kann.

Luca (2) hat ebenfalls einen Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure construirt. Die darin entwickelte getrocknete Kohlensäure wird in einem gewogenen Kugelapparat, der mit einer Kaliröhre verbunden ist, absorbirt und ihr Gewicht direct ermittelt, während diefs gewöhnlich nur durch Differenz geschieht. Indessen hat schon Brunner (3) vor mehreren Jahren einen solchen Apparat beschrieben, worin die durch Kalkhydrat absorbirte Kohlensäure durch Wägung ermittelt wird.

Phosphor. A. Lipowitz (4) beschreibt ein Verfahren zur Erkennung von Phosphor in Vergiftungsfällen, wenn er organischen Materien in so geringer Menge beigemischt ist, dafs er in Substanz nicht mehr aufgefunden werden kann. Es beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, sich mit Phosphor zu verbinden, wenn sie unter Wasser zusammen erhitzt werden. Die Verbindung des Phosphors mit Schwefel mit Ueberschufs an ersterem ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; bei 2 Th. Schwefel auf 1 Th. Phosphor wird die Verbindung beim Erkalten krystallinisch und knetbar; 6 Th. Schwefel und 1 Th. Phosphor geben nach län-

(1) J. pr. Chem. LX, 34. — (2) Compt. rend. XXXVII, 730; J. pharm. [3] XXIV, 398 u. XXV, 32; J. chim. méd. [3] IX, 666; Chem. Gaz. 1853, 474. — (3) Berzelius' Jahresber. XXVII, 208. — (4) Pogg. Ann. XC, 600; J. pr. Chem. LXI, 146; Pharm. Centr. 1854, 157.

Phosphor. gerem Kochen unter Wasser eine krystallinische Verbindung, die an der Luft sich nicht entzündet, und Schwefel mit nur 1 pC. Phosphor, der sich bildet, ohne dafs der Schwefel seine Form ändert, hat noch die Eigenschaft, nach dem Abtrocknen an der Luft zu rauchen und mit salpeters. Silberoxyd übergossen sich grünlich-schwarz zu färben. Auch bei noch geringerem Phosphorgehalt leuchtet der Schwefel im Dunkeln, wenn er auf 50 bis 60° erwärmt wird. In seiner Auflösung in Salpetersäure läfst sich die Phosphorsäure leicht mit Hülfe der gewöhnlichen Reactionen erkennen. — Lipowitz erhitzt die zu untersuchenden und mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Substanzen (in welchen man für sich keine Phosphortheilchen auffinden konnte) in einer Retorte mit einigen Stückchen Schwefel ½ Stunde lang (das Destillat soll auf dem von Schacht (1) angegebenen Wege geprüft werden), und untersucht sodann den Schwefel auf einen Phosphorgehalt. Eine Mischung, die in 140000 Th. nur 1 Th. Phosphor enthielt, liefs den letzteren in dieser Weise noch leicht erkennen.

Phosphorsäure. Ch. Leconte (2) hat die schon im Jahresbericht f. 1849, S. 512 erwähnte Bestimmungsweise der Phosphorsäure mittelst einer Auflösung von salpeters. oder essigs. Uranoxyd genauer beschrieben. Aufser der Fällung der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der phosphors. Verbindung mittelst salpeters. Uranoxyds, wo phosphors. Uranoxyd von der Formel 3 Ur_2O_3, PO_5 (nach Werther (3) enthält ein so erhaltenes Salz aber auf 1 At. Säure nur 2 At. Oxyd) niederfallen soll und Wägen des Niederschlags, empfiehlt Leconte jetzt auch die Anwendung titrirter Lösungen.

E. T. Bennett (4) hat mit Bezug auf die Anwendung von Reynoso's Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure (5) in Ackererden und Aschen gefunden, dafs

(1) Jahresber. f. 1851, 613. — (2) Aus d. Repertoire de Pharmacie in Pharm. J. Trans. XIII, 80. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 419. — (4) Chem. Gaz. 1853, 17; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 247; Pharm. Centr. 1853, 160. — (5) Jahresber. f. 1851, 613.

Phosphorsäure.

dieselbe bei Gegenwart von Eisen unbrauchbar sei, sofern eisenhaltiges Zinn bei der Behandlung mit starker Salpetersäure und nachherigem Verdünnen mit Wasser theilweise in Lösung gehe. Fügt man der Auflösung einer phosphors. Verbindung in möglichst wenig Salpetersäure neutrales Zinnchlorid und dann schwefels. Natron im Ueberschufs zu, so wird alles Zinnoxyd sammt aller Phosphorsäure gefällt; bei Gegenwart von Eisenoxyd fällt dieses aber grofsentheils mit nieder; Kalk und Thonerde bleiben unter diesen Umständen in Lösung.

Schwefelkohlenstoff.

Nach A. Vogel (1) läfst sich die Bildung von xanthons. Kali und sein Verhalten zu Kupferoxydsalzen als Mittel zur Erkennung von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff benutzen. Man behandelt die zu prüfende Substanz mit weingeistiger Kalilösung, läfst die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglas verdampfen und übergiefst den Rückstand mit dem Kupferoxydsalz; es entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Behandeln mit Ammoniak von gleichzeitig gefälltem Kupferoxydhydrat getrennt wird. Auch die Bildung von Schwefelblei beim Kochen einer schwefelkohlenstoffhaltigen Lösung mit bleioxydhaltiger Kalilauge läfst sich zur Nachweisung von Schwefelkohlenstoff benutzen. Ein Tropfen von schwefelwasserstofffreiem Schwefelkohlenstoff mit zwei Mafs Wasser geschüttelt zeigte deutlich die angegebene Reaction, und 2 Cubikfufs Steinkohlengas, durch Kalilauge von Schwefelwasserstoff befreit, so dafs es auf Bleipapier nicht mehr wirkte, und langsam durch eine weingeistige Kalilösung geleitet, gaben eine deutliche schwarze Färbung, als ein Theil dieser Flüssigkeit eingedampft und mit einer kochenden Lösung von salpeters. Bleioxyd versetzt wurde. — Böttger (2) fand nach diesem Verfahren im gereinigten Steinkohlengas keinen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 369; J. pr. Chem. LX, 185; Pharm. Centr. 1854, 176; J. pharm. [3] XXV, 75. — (2) Jahresber. des Frankfurter phys. Vereins f. 1852/53, 25.

Schwefelkohlenstoff, eben so wenig als bei Anwendung von Nitroprussidnatrium.

Schwefelsäure.

Hirzel (1) bespricht ein von Orfila in dessen Lehrbuch der Toxicologie angegebenes Verfahren zur Nachweisung von freier Schwefelsäure — Schütteln der etwas concentrirten wässerigen Auszüge der verdächtigen Substanzen mit Aether, wo letzterer Schwefelsäure aufnehmen soll — als völlig unzweckmäfsig, da Aether unter diesen Verhältnissen einen etwaigen Schwefelsäuregehalt an Wasser abgiebt. Die von Schneider empfohlene Anwendung von Alkohol, der die schwefels. Salze fällt und freie Schwefelsäure aufnimmt, wird von Hirzel dagegen als allen Anforderungen entsprechend gefunden.

Nach Levol (2) läfst sich die beendigte Ausfällung der Schwefelsäure mittelst eines Bleioxydsalzes sichtbar machen, wenn der neutralen Lösung etwa 10 pC. Jodkaliumlösung zugefügt werden. So lange die Schwefelsäure noch nicht ausgefällt ist, ist der Niederschlag weifs; später entsteht ein gelber, der beim Umschütteln nicht wieder verschwindet.

Chlor; Salzsäure.

Die Vollendung der Ausfällung des Chlors mittelst titrirter Silberlösung läfst sich nach Levol leicht erkennen, wenn man der (neutralen) Lösung etwa $^1/_{10}$ ihres Volums einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron zufügt, wo der erste Tropfen der Silberlösung, sobald alles Chlor ausgefällt ist, einen gelben, beim Schütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag erzeugt. Die Silberlösung (und für die Ausfällung der Schwefelsäure die Bleilösung) empfiehlt er so zu titriren, dafs 100 CC. 1 Grm. Chlor (oder wasserfreier Schwefelsäure) entsprechen.

Chlorkalk.

Penot (3) hat das chlorimetrische Verfahren dahin abgeändert, dafs er statt der sauren Lösung der arsenigen

(1) Zeitschr. Pharm. 1853, 81. — (2) Aus d. Bullet. de la Soc. d'Encourag. Apr. 1853 in Chem. Gaz. 1853, 378; J. pr. Chem. LX, 384. — (3) Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse 1852, Nr. 118; Chem. Gaz. 1853, 217; J. pr. Chem. LIX, 59; Dingl. pol. J. CXXVII, 184.

Säure eine alkalische und statt der Indiglösung ein farbloses jodirtes Papier anwendet, das sich durch die geringste Menge freier Säure blau färbt. Zur Bereitung des jodirten Papiers erhitzt man 1 Grm. Jod, 7 Grm. krystall. kohlens. Natron, 3 Grm. Stärkmehl mit $^1/_4$ Liter Wasser bis zur Auflösung und Entfärbung, verdünnt sodann auf $^1/_2$ Liter und tränkt darin weifses Papier. Die Arsenprobeflüssigkeit ist eine Auflösung von 4,44 Grm. arseniger Säure und 13 Grm. krystallisirtem kohlens. Natron, die auf 1 Liter verdünnt ist. Man giefst dieselbe aus dem Tropfglas in die Lösung des Chlorkalks (10 Grm. Chlorkalk auf 1 Liter), bis ein Tropfen der letzteren das jodirte Papier nicht mehr färbt. Chlorkalk.

A. P. Price (1) hat ein Titrirverfahren zur Bestimmung des Handelswerths von Braunstein und Chlorkalk angegeben, welches auf der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure durch Chlor und auch durch Uebermangansäure beruht. — Der zu untersuchende Braunstein wird in einer titrirten (in 100 Mafstheilen 113,53 Gran AsO_3, entsprechend 100 Gran MnO_2, enthaltenden) Lösung von arseniger Säure in Salzsäure aufgelöst, und die nicht in Arsensäure übergeführte Menge der arsenigen Säure durch eine titrirte Lösung von übermangans. Kali ermittelt. Man löst die arsenige Säure zuerst in Kali, dann in Salzsäure, und verbindet bei der Auflösung des Braunsteins zur Vermeidung eines Verlustes an Arsen den Apparat mit einigen mit Kalilauge gefüllten Kugelapparaten. Chlorkalk und Braunstein.

Den Chlorkalk oder die eine bestimmte Menge desselben enthaltende Lösung versetzt man mit der normalen (in 1000 Mafstheilen 139,63 Gran AsO_3, entsprechend 100 Gran Cl, enthaltenden) Lösung von arseniger Säure in Natronlauge im Ueberschufs, verdünnt und giefst das Gemenge in verdünnte Salzsäure. Mittelst des übermangans. Kalis titrirt man sodann die noch vorhandene arsenige Säure.

(1) Chem. Gaz. 1853, 416. 419; J. pr. Chem. LX, 471. 472; Dingl. pol. J. CXXXI, 34.

Jod. Riegel (1) hat eine Abhandlung über das Vorkommen und die Nachweisung des Jods geschrieben. Sie reproducirt nur Bekanntes. Vgl. S. 329.

Overbeck (2) empfiehlt zur Nachweisung von Jod das Verfahren von Grange (3), durch Einleiten von Untersalpetersäure (aus Zucker und concentrirter Salpetersäure entwickelt) in die mit Stärkekleister vermischte zu prüfende Flüssigkeit. Noch 1 Milliontel Jodkalium werde deutlich angezeigt.

Luca (4) giebt das nachstehende Verfahren zur Nachweisung von Jod an, bei welchem die Gegenwart von Chlor und Brom nicht hinderlich ist. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, sodann mit sehr verdünnter wässeriger Bromlösung und schüttelt. Das ausgeschiedene und in dem Schwefelkohlenstoff sich lösende Jod färbt denselben mehr oder weniger dunkelviolett oder rosa, bei sehr geringen Mengen Jod. Nach Luca läfst sich in dieser Weise noch das in $^1/_{1000}$ Milligramm Jodkalium enthaltene Jod nachweisen. Bei überschüssigem Brom (das für sich den Schwefelkohlenstoff gelb färbt) entsteht Bromjod, das dem Schwefelkohlenstoff die violette Färbung nicht ertheilt; eine alkalische Flüssigkeit wird vorher mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt.

Um nach diesem Verfahren das Jod quantitativ zu bestimmen, bereitet man sich zuerst eine normale Bromlösung aus 1 Grm. Brom in 4 Liter Wasser. 40 CC. (= 0,010 Grm. Brom) dieser Lösung, auf 1 Liter verdünnt, geben eine Probeflüssigkeit, von der jeder Cubikcentimeter $^1/_{100}$ Milligramm Brom enthält. Mittelst zweier graduirter Pipetten (oder auch Büretten) fügt man der zu unter-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 193. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 178; J. pharm. [3] XXIV, 72 u. XXV, 47. — (3) Jahresber. f. 1851, 619. — (4) Compt. rend. XXXVII, 866; Instit. 1853, 410; J. pharm. [3] XXV, 17; J. pr. Chem. LXI, 137; Chem. Gaz. 1854, 77.

Jod.

suchenden Flüssigkeit den Schwefelkohlenstoff (und zwar von diesem, um die Intensität der Färbung beurtheilen zu können, stets das nämliche Volum) zu, und sodann tropfenweise die Bromlösung. Indem man den durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoff aus der Flüssigkeit nimmt und durch neuen wiederholt ersetzt, gelangt man zu einem Punkt, wo er sich nicht mehr färbt, wo also alles Jod abgeschieden ist. Die Menge des verbrauchten Broms (nach Abzug derjenigen, welche in dem Schwefelkohlenstoff keine Färbung mehr erzeugte) ist der vorhandenen Jodmenge äquivalent. Zur quantitativen Ermittelung von Chlor, Brom und Jod, in ihren gemengten Verbindungen, schlägt Luca vor, die 3 Haloïde mittelst einer titrirten Silberlösung auszufällen, sodann die Menge des Jods mittelst titrirter Bromlösung und die des Jods und Broms mittelst titrirter Chlorlösung zu ermitteln. Der Gehalt der (jedesmal frisch zu bereitenden) normalen Chlorlösung sei mit Hülfe einer titrirten Lösung von Jodkalium und Schwefelkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise festzustellen.

Th. J. Herapath (1) ermittelt sehr kleine Mengen von Jod durch Vergleichung der Intensität der braunen Färbung, welche das in der Flüssigkeit suspendirte Palladiumjodür erzeugt, mit der in Normallösungen von bestimmtem Jodgehalt entstehenden. Er giebt an, man könne noch $1/_{20000}$ von einem Gran Jod in dieser Weise mit Leichtigkeit schätzen.

R. Kersting (2) hat eine Titrirmethode des Jods (und Palladiums) beschrieben. Sie beruht darauf, dafs eine mit überschüssigem Palladiumchlorür und etwas Salzsäure versetzte Lösung eines Jodmetalls, auf 60 bis 100° erwärmt und geschüttelt, das Jodpalladium in wenigen Secunden als schwarze käsige Flocken so vollständig absetzt, dafs die überstehende Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Nach

(1) Phil. Mag. [4] VI, 185; J. pr. Chem. LX, 318. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 19; Pharm. Centr. 1854, 65; Chem. Gaz. 1854, 156.

Jod. seinen Versuchen giebt eine Palladiumlösung von $^1/_{1000}$ Palladiumgehalt in einer Jodkaliumlösung, die $^1/_{100000}$ Jod enthält, noch starke Bräunung und durch Schütteln in der Wärme einen schwarzen Niederschlag; bei einem Gehalt von $^1/_{1000000}$ Jod zeigt sich unter gleichen Verhältnissen noch eine schwache Bräunung, wenn man von oben in das Reagensglas sieht. — Die Normallösungen bestehen in einer *reinen Jodkaliumlösung* von genau $^1/_{1000}$ Jodgehalt, die durch directe Wägung und Lösung in Wasser bereitet wird, und in einer *sauren Palladiumchlorürlösung* von $^1/_{2370}$ Palladiumgehalt. Zu ihrer Darstellung verdampft man die Lösung von 1 Th. des Metalls in Königswasser im Wasserbad zur Trockne, fügt 50 Th. concentrirte Salzsäure und 2000 Th. Wasser zu, und ermittelt nun ihren Gehalt genau mit der normalen Jodlösung. Die zu prüfende Jodlösung wird (nach einer vorläufigen annähernden Titrirung) so verdünnt, daſs sie etwa $^1/_{1000}$ Jod enthält. Zur Ausführung des Verfahrens versetzt man 10 CC. der Palladiumlösung, die in heiſsem Wasser auf 60 bis 100° erwärmt ist, aus der Bürette mit Jodlösung, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald geklärten Flüssigkeit gieſst man etwas in zwei farblose Reagensgläser ab, so daſs beide etwa Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glas noch einige Tropfen Jodlösung zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man wiederholt unter Zufügung von neuer Jodlösung dieſs so lange, bis letztere keine Färbung mehr hervorruft, und wenn eine filtrirte Probe weder von Palladium, noch von Jodlösung merklich gebräunt wird, so kann sie kaum $^1/_{1000000}$ Ueberschuſs an einem dieser Körper enthalten. Von einer Palladiumlösung, die in dieser Weise mit der obigen Normal-Jodlösung (von der ein jeder Cubikcentimeter 0,42 Milligrm. Palladium entspricht) auf den angegebenen Gehalt titrirt ist, entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligrm. Jod. — Beimengungen, welche Jodpalladium lösen oder zersetzen, beeinträchtigen die Ge-

nauigkeit dieses Verfahrens. Dahin gehören freie Alkalien, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure und schweflige Säure. Erstere beseitigt man durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, die Haloïde durch vorsichtigen Zusatz von wässeriger schwefliger Säure, die schweflige Säure ihrerseits durch Chlor. In beiden Fällen setzt man 1 bis 2 Tropfen Stärkelösung zu, wo das Verschwinden oder Erscheinen der Blaufärbung den Sättigungspunkt andeutet. Will man Jod in dieser Weise im Harn bestimmen, so destillirt man denselben vorher mit Schwefelsäure, um im Destillat alles Jod in der Form von Jodwasserstoff zu erhalten. Ist der Harn reich an Jod, so destillirt man direct 50 bis 100 CC. davon mit 20 CC. concentrirter Schwefelsäure bei guter Abkühlung, bis sich im Retortenhals weiſse Dämpfe von Schwefelsäure zeigen; einen an Jod ärmeren Harn concentrirt man vorher, unter Zusatz von etwas Kali. In dem Destillat entfernt man den Gehalt an schwefliger Säure zuerst durch vorsichtigen Zusatz einer Chlorkalklösung, bis die mit 1 bis 2 Tropfen dünner Stärkelösung vermischte Flüssigkeit eben blau erscheint; mit 1 bis 2 Tropfen sehr verdünnter schwefliger Säure nimmt man sodann wieder die blaue Farbe weg, und verwendet hierauf die Flüssigkeit zur Titrirung mit Palladiumchlorür. Versetzt man jodhaltigen Harn direct mit Palladiumchlorür, so erhält man einen Niederschlag, der neben Jodpalladium ein organisches Palladiumsalz und reducirtes Palladiummetall enthält; auch bleibt ein Theil des Jodpalladiums im Harn gelöst. Auch Kupferjodür ist im Harn etwas löslich. Jod.

K e r s t i n g hat noch eine zweite volumetrische Methode zur Bestimmung des Jods angegeben, die darauf beruht, daſs blaue Jodstärke durch Quecksilberchlorid unter Bildung von Quecksilberjodid und Chlor entfärbt wird, und daſs Jodmetalle, wenn sie mit Jodstärke vermischt sind, durch Quecksilberchlorid zuerst zersetzt werden, ehe die Entfärbung der Jodstärke eintritt. Ist die Lösung so verdünnt, daſs sie nur $^1/_{10000}$ Jod enthält, so bleibt das gebildete

Jod. Quecksilberjodid gelöst und die Entfärbung der Jodstärke erfolgt in klarer Flüssigkeit mit sehr scharfer Grenze. Hieraus folgt, dafs man in der Menge der zur Entfärbung der Jodstärke nöthigen Quecksilberchloridlösung ein Mafs für den Jodgehalt einer Flüssigkeit hat. Zur Ausführung des Verfahrens bedarf man folgender Flüssigkeiten :

1. Reine Jodkaliumlösung von $^1/_{10000}$ Jodgehalt. Eine Auflösung von 1,308 Grm. geglühtem Jodkalium in Wasser zu 100 CC. enthält $^1/_{100}$ Jod. Hiervon 10 CC. mit Wasser gemischt zu 1000 CC. giebt eine Lösung von $^1/_{10000}$ Jodgehalt.

2. Bromwasser mit etwa $^1/_{1600}$ Brom. Ein Mafs einer gesättigten (etwa $^1/_{32}$ Brom enthaltenden) wässerigen Bromlösung wird auf 50 Mafs verdünnt.

3. Quecksilberchloridlösung mit $^1/_{1000}$ HgCl. Die Auflösung von 1 Grm. Quecksilberchlorid in 1000 Grm. Wasser wird mit der Jodkaliumlösung genau titrirt. Hierzu versetzt man 100 CC. Jodkaliumlösung (= 0,010 Grm. Jod) in einem 1 bis 2 Liter fassenden Becherglas mit 10 Tropfen dünnem Stärkekleister und 10 Tropfen Bromwasser. Aus der Bürette fügt man sodann der tief blauen Flüssigkeit unter stetem Umrühren so lange Sublimatlösung zu, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden ist. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter entspricht 0,010 Grm. Jod. In derselben Weise findet man sodann den Jodgehalt der zu prüfenden Lösung. Enthält dieselbe aber Chlor- oder Brommetalle oder freie Mineralsäuren, so ist das beschriebene Verfahren (so wenig wie bei Gegenwart von Substanzen, welche die Jodstärke für sich entfärben) nicht anwendbar.

Stickstoff. M. Simpson (1) hat sowohl das Liebig'sche Verfahren zur Bestimmung der relativen Mengen Kohlensäure und Stickstoff, als auch die Dumas'sche Methode der

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 243; Pharm. Centr. 1854, 473.

directen Stickstoffbestimmung durch einige Modificationen wesentlich verbessert. Er verbrennt die Substanz mit Quecksilberoxyd; das überschüssige Sauerstoffgas wird durch metallisches Kupfer, das im fein zertheilten, durch Wasserstoffgas reducirten Zustand angewendet wird, hinweggenommen. Das zur Analyse dienende Quecksilberoxyd wird, da das käufliche häufig Salpetersäure enthält, durch Fällung von Sublimatlösung mit überschüssigem kaustischem Kali bereitet. Das gut ausgewaschene Oxyd wird noch feucht tropfenweise mit Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, dann getrocknet und stark erhitzt. Zur Analyse dient eine 32 Zoll lange, enge Verbrennungsröhre, deren hinteres etwa 3 Zoll langes Ende in einem stumpfen Winkel abwärts gebogen und mit 8 bis 9 Grm. geschmolzenem chlors. Kali gefällt wird. In den Winkel steckt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dafs noch Raum für das sich etwas aufblähende chlors. Kali bleibt. Man bringt nun 2 Grm. Quecksilberoxyd in die Röhre, sodann einen zweiten Asbestpfropf und nun eine Mischung von 0,1 Grm. der stickstoffhaltigen Substanz mit 4½ Grm. Quecksilberoxyd und 1½ Grm. Kupferoxyd, welche eine Länge von 6 bis 7 Zoll einnimmt. Nach dieser Mischung bringt man zwei weitere Asbestpfröpfe ein, welche einen Zwischenraum von 2 Zoll lassen, und sodann eine andere Mischung aus 0,07 Grm. Substanz, 3 Grm. Quecksilberoxyd und 1 Grm. Kupferoxyd; sie nimmt eine Länge von 4 Zoll ein. In den vorderen Theil der Röhre legt man 8 bis 10 Grm. des fein zertheilten metallischen Kupfers, welches auf einen 6 bis 7 Zoll langen Raum ausgebreitet und von der Mischung durch Asbest getrennt ist. Die so gefüllte Röhre wird nun vorn so ausgezogen, dafs mittelst einer Caoutchoucröhre ein in Quecksilber tauchendes Gasleitungsrohr angelegt werden kann, und nun die Verbrennung in nachstehender Weise ausgeführt. Zuerst erhitzt man das chlors. Kali, dafs es einen raschen Gasstrom giebt, sodann nach kurzer Zeit das unvermischte Quecksilberoxyd,

Stickstoff.

Stickstoff. um durch gelinde Sauerstoffentwickelung alle Luft auszutreiben. Wenn das chlors. Kali nahezu zersetzt ist, so erhitzt man den abwärts gebogenen Theil der Röhre während der ganzen Dauer des Versuchs zum Rothglühen, um zu verhindern, dafs sich Zersetzungsproducte daselbst ansammeln. Man erhitzt nun das im vorderen Theil der Röhre liegende Gemische, ohne die dabei entweichenden Gase aufzufangen, sodann den leeren Raum (zwischen den beiden Asbestpfröpfen) nebst dem metallischen Kupfer, und zuletzt, wenn das Quecksilber im Gasleitungsrohr zu steigen beginnt, allmälig und von vorn nach hinten das zweite Gemisch, indem man jetzt die Gase in einer graduirten Röhre auffängt. Am Schlufs der Verbrennung entwickelt man aus dem Rest des unvermischten Quecksilberoxyds noch Sauerstoff, um alle Gase im Rohr auszutreiben. Nach beendigter Operation enthält dann nur das Gasleitungsrohr noch Gas, und zwar war das aus ihm zuerst aufgefangene von derselben Zusammensetzung, wie das zuletzt entstandene. In dem Gasgemenge ermittelt man über Quecksilber nach 6 bis 7 Stunden durch Absorption mittelst einer Kalikugel unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln das Verhältnifs der beiden Gase. Zur Prüfung der Genauigkeit des Verfahrens hat Simpson die nachstehenden Verbindungen analysirt :

	Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff	
	Versuch	Rechnung
Harnsäure . . .	2,5 : 1,015	2,5 : 1
Caffeïn	4 : 1,017 4 : 1,014	4 : 1
Asparagin . . .	4 : 1,0007	4 : 1
Hippursäure . . .	18 : 1,036	18 : 1
Chinin ($C_{38}H_{22}N_2O_4$) .	19 : 1,027	19 : 1

Die Methode zur Bestimmung der absoluten Menge Stickstoff unterscheidet sich von der Dumas'schen im Wesentlichen darin, dafs zur Austreibung der Luft aus dem Rohr nicht zweifach-kohlens. Natron, sondern kohlens. Manganoxydul, gemengt mit etwas Quecksilberoxyd, angewendet wird, letzteres um die Bildung von Kohlenoxyd zu verhindern. Die Verbrennung der Substanz geschieht in einer

2½ bis 3 Fufs langen Röhre. In dieselbe bringt man zuerst ein Gemenge von 12 Grm. kohlens. Manganoxydul mit 2 Grm. Quecksilberoxyd, sodann einen Asbestpfropf nebst etwa 1 Grm. Quecksilberoxyd, und hierauf das Gemenge der Substanz mit Kupfer- und Quecksilberoxyd in einer Länge von 10 bis 11 Zoll. Auf je 0,1 Grm. der Substanz nimmt Simpson 4½ Grm. des Oxydgemenges, das aus 2 Th. Kupferoxyd und 2½ Th. Quecksilberoxyd besteht. In den vorderen Theil der Röhre bringt man, getrennt von der Mischung durch Asbest, eine 2 bis 3 Zoll lange Lage von reinem Kupferoxyd, und endlich 12 bis 15 Grm. fein zertheiltes metallisches Kupfer auf eine Länge von 7 bis 8 Zoll. Die Röhre wird sodann ausgezogen und durch Caoutchouc mit der Gasleitungsröhre verbunden. Die durch die Verbrennung der Substanz entstehenden Gase werden, nachdem durch die Kohlensäureentwickelung alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, in einer etwa 200 CC. fassenden, sehr zweckmäfsig construïrten Glasflasche, etwa von der Form einer Florentinerflasche, aufgefangen. Diese Flasche (durch deren seitlich angebrachten Tubulus das Gas einströmt) ist mit Quecksilber und mit 16 bis 17 CC. starker Kalilauge ganz angefüllt. Die obere, zu einer Röhre ausgezogene Oeffnung steht mittelst einer 1½ Zoll langen Röhre von vulcanisirtem Caoutchouc, in welcher ein Glasstab als Ventil steckt, mit einem sehr engen Gasleitungsrohr in Verbindung. Während sich das Gas in der auf ihren luftdichten Schlufs vorher geprüften Flasche sammelt, ist das Ventil geschlossen; nach vollendeter Verbrennung steckt man in den unter Quecksilber befindlichen Tubulus der Flasche, mittelst eines vorher mit Sublimatlösung befeuchteten Korks, eine aufwärts gebogene, an einer Stelle etwas verengte Glasröhre, welche dazu dient, durch Einfliefsenlassen von Quecksilber, nach Oeffnung des Ventils, den Stickstoff in die Mefsröhre zu drängen. Diese Vorrichtung hat den Vortheil, dafs sie den Stickstoff über Quecksilber

Stickstoff. zu messen erlaubt. Die folgenden Analysen zeigen, dafs die Methode sehr genaue Resultate giebt :

		Stickstoff : gefunden	berechnet
Narcotin	$C_{46}H_{25}NO_{14}$ . .	3,45 pC.	3,31
Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6$ . .	4,88	4,91
Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$ . .	4,56	4,67
Nicotin	$C_{10}H_7N$ . . .	17,15	17,28
Salpeter	. . . . .	13,62	13,83
Salmiak	. . . . .	26,32	26,21

Der Salpeter wurde bei der Verbrennung mit dem 3fachen Gewicht saurem schwefels. Kali und mit dem 24fachen Gewicht Kupfer- und Quecksilberoxyd gemengt.

J. Wandesleben (1) hat eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk nach der von Mohr vorgeschlagenen Modification ausgeführt, wonach das Ammoniak in eine titrirte Oxalsäurelösung geleitet und der Ueberschufs der Säure mit einer titrirten Ammoniaklösung ermittelt wird. Das Resultat war genügend.

Salpetersäure. E. W. Davy (2) gründet auf die, auch bei Gegenwart von nur sehr geringen Mengen Salpetersäure vor sich gehende, Bildung von Nitroprussidverbindungen und ihr Verhalten zu Schwefelalkalimetallen das nachstehende Verfahren zur Erkennung von Salpetersäure. Man versetzt die zu prüfende Substanz mit einigen Tropfen einer concentrirten wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, dann mit etwas Salzsäure, erwärmt auf etwa 71° und neutralisirt nach dem Erkalten mit kohlens. Alkali, das man nur in geringem Ueberschufs zusetzt. Das Filtrat giebt, wenn Salpetersäure vorhanden war, auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Schwefelammonium oder eines anderen Schwefelalkalimetalls eine vorübergehende purpurne oder violette Färbung, selbst dann noch, wenn nur $\frac{1}{160}$ Gran Salpeter vorhanden war.

Schlösing (3) hat ein Verfahren ersonnen zur

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 18. — (2) Phil. Mag. [4] V, 330; J. pr. Chem. LIX, 360; Pharm. Centr. 1853, 349; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 394; J. pharm. [3] XXIV, 206; J. chim. méd. [3] IX, 337. — (3) Compt. rend. XXXVII, 858; Instit. 1853, 411. 421.

raschen Bestimmung von Salpetersäure, welches anwendbar ist auch bei Gegenwart von organischen Substanzen. Es besteht in der Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxydgas mittelst Eisenchlorür in einem luftfreien Apparat, Verwandlung dieses Gases in Salpetersäure mittelst Sauerstoff, und der volumetrischen Bestimmung dieser letzteren mittelst einer titrirten Lösung von Kalk in Zuckerwasser. Da bis jetzt nur vorläufige Notizen über dieses Verfahren publicirt sind, so behalten wir uns vor, auf dasselbe zurückzukommen. Salpetersäure.

Martin (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, welche darauf beruht, dafs diese Säure, mit Wasser, Zink und Schwefelsäure in Berührung, Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak übergeht. Er bringt das Salz oder die Auflösung, worin die Salpetersäure ermittelt werden soll (nachdem man sie vorher mit reinem Aetzkali gekocht hat, um einen etwaigen Ammoniakgehalt zu entfernen) mit gewaschenem Zink und dann mit einer geeigneten Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure zusammen. Das aus der Salpetersäure gebildete Ammoniak wird sodann volumetrisch nach dem von Schlösing (2) angegebenen Verfahren bestimmt. Martin hat sich überzeugt, dafs die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Materien, wie Harnsäure, schwefels. Chinin, die organische Substanz in Mineralwassern, das Resultat nicht stört; Leim verlangsamte die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak, ohne sie aber zu verhindern.

Fr. Uchatius (3) beschreibt zur Ermittelung des Salpetergehaltes im Schiefspulver das folgende Verfahren als genau und expeditiv. 20 Grm. Pulver werden mit etwa 50 Grm. Bleischrot und 200 Grm. Brunnenwasser, die man mittelst einer tarirten Saugpipette zusetzt, in einer Bestimmung des Salpetergehalts im Schiefspulver.

(1) Compt. rend. XXXVII, 947; J. pr. Chem. LXI, 247. — (2) Jahresber. f. 1851, 628. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 748; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 395; Pharm. Centr. 1853, 606.

Bestimmung des Salpetergehalts im Schiefspulver.

verschlossenen Flasche 8 Minuten geschüttelt, wo sich aller Salpeter löst. Mittelst einer zweiten Saugpipette mifst man 172 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit ab, senkt ein Thermometer ein und bringt die Flüssigkeit auf die dem angewendeten Brunnenwasser entsprechende (unten erwähnte) Normaltemperatur. Ein gläserner Schwimmer wird nun eingesenkt, welcher so construirt ist, dafs er bei einem Salpetergehalt des Pulvers von 75 pC. (oder in einer Lösung von 15 Grm. Salpeter auf 200 Grm. Wasser) bei der Normaltemperatur gerade noch zur Oberfläche aufsteigt, während er in der nur mit 4 bis 5 Tropfen Wasser verdünnteren Flüssigkeit zu Boden sinkt. Mittelst einer graduirten Saugröhre setzt man nun so viel einer specifisch schwereren Probeflüssigkeit Nr. 1 oder einer leichteren Nr. 2 zu (deren Zusammensetzung unten angegeben ist), dafs der Schwimmer in der Flüssigkeit das eben angegebene Verhalten zeigt. Aus dem dazu nöthigen Volum der einen oder anderen Probeflüssigkeit ergiebt sich, wie viel weniger oder wie viel mehr Procente Salpeter, als 75, in dem untersuchten Schiefspulver vorhanden war. (Bei Sprengpulvern, welche etwa 60 pC. Salpeter enthalten, wägt man 25 Grm. statt 20 Grm. ab, verfährt wie oben angegeben, mufs aber das Endresultat mit $^4/_5$ multipliciren, um den Procentgehalt an Salpeter zu erhalten.) Der gläserne Schwimmer ist birnförmig, mit einem nach vollendeter Construction oben zugeschmolzenen Haarröhrchen versehen und mit Quecksilber beschwert, so dafs er bei 17 bis 20° gleiches spec. Gew. mit einer Lösung von 15 Grm. reinem trockenem Salpeter in 200 Grm. Wasser hat. Für jede anzuwendende Quantität Brunnenwasser ist die Normaltemperatur zu ermitteln, bei welcher der Schwimmer in dieser Lösung eben noch aufsteigt, auf Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Wasser aber niedersinkt. — Zur Lösung, die aus 20 Grm. des als Normalpulver angenommenen Pulvers von 75 pC. Salpetergehalt erhalten wird, wären 200 Milligr. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Salpetergehalt um

Bestimmung des Salpetergehalts im Schiefspulver.

$^{1}/_{75}$ oder um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. Nimmt man von der Flüssigkeit, die aus 20 Grm. Pulver mit 200 Grm. Wasser erhalten wird und annähernd 215 Grm. wiegt, wie oben angegeben nur $^{4}/_{5}$ oder 172 Grm. zur Untersuchung, so sind dieser nur $^{4}/_{5}$. 200 oder 160 Milligrm. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Gehalt um 1 pC. zu steigern oder zu verringern. Hiernach wird die Probeflüssigkeit Nr. 1, welche das an 75 pC. Salpeter im Pulver Fehlende ersetzen soll, so bereitet, dafs man 20 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser löst; 7,017 Grm. derselben, welche auf der graduirten Saugröhre 1 Volumeinheit füllen müssen (die Volumeinheiten sind darauf indessen auch noch in Zehntheile getheilt), enthalten 160 Milligrm. reinen Salpeter, neben 6,857 einer Lösung, wie sie sich durch Behandeln von 20 Grm. Normalpulver mit 200 Grm. Wasser bilden müfste. Der Zusatz von je 1 Volumeinheit dieser Probeflüssigkeit Nr. 1 zu der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Flüssigkeit, damit die letztere bei der Normaltemperatur von gleichem spec. Gew. wie der Schwimmer werde, zeigt an, dafs das untersuchte Pulver 1 pC. Salpeter weniger, als 75, enthält. — Die Probeflüssigkeit Nr. 2, welche einen Ueberschufs über 75 pC. Salpeter im untersuchten Pulver ausgleichen soll, wird durch Lösen von 10,184 Grm. Salpeter in 20 Grm. Wasser dargestellt; der Zusatz von je 7,017 Grm. derselben, gleichfalls 1 Volumeinheit der Saugpipette füllend, zu der wie oben angegeben erhaltenen Flüssigkeit, um sie auf gleiches specifisches Gewicht mit dem Schwimmer zu bringen, zeigt einen Mehrgehalt an Salpeter von 1 pC. über 75 in dem untersuchten Pulver an.

Ammoniak.

Boussingault (1) hat ein Verfahren beschrieben zur

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 257; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 814; Instit. 1853, 153; J. pharm. [3] XXV, 122; J. chim. méd. [3] IX, 337; J. pr. Chem. LIX, 317; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 391; Pharm. Centr. 1853, 369; Chem. Gaz. 1853, 317.

Ammoniak. Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wassern, im Regen-, Schnee-, Flufs-, Quell- und Brunnenwasser. Es beruht darauf, dafs ein selbst nur sehr wenig Ammoniak enthaltendes Wasser den ganzen Ammoniakgehalt bei der Destillation verliert, so dafs er sich in den zuerst übergehenden Antheilen des Destillats wiederfindet. Boussingault destillirt das Wasser (1 Liter) mit der Vorsicht, dafs Nichts überspritzen kann, in einem etwa zwei Liter fassenden und mit einer Trichterröhre zum Eingiefsen des Wassers versehenen Ballon, welcher mit einer mindestens einen Centimeter weiten Glasröhre und durch diese mit der gläsernen oder zinnernen Kühlröhre in Verbindung steht. Wenn man $^{8}/_{10}$ bis $^{9}/_{10}$ des Wassers in den Ballon eingegossen hat, läfst man einige Cubikcentimeter einer Auflösung von frisch geglühtem Kalihydrat (zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure) nachfliefsen, sodann den Rest des Wassers. Hat man $^{2}/_{5}$ des Wassers (400 CC.) abdestillirt, so ist man sicher, alles Ammoniak im Destillat zu haben. Die Quantität dieses Ammoniaks ermittelt Boussingault volumetrisch nach dem von Péligot (1) angegebenen Verfahren. Bei einem an Ammoniak reicheren Wasser wird eine verdünnte Schwefelsäure angewendet, welche in 1 Liter 61,250 Grm. SO_3, HO enthält und von welcher also 10 CC. 0,212 Grm. Ammoniak neutralisiren; ferner eine verdünnte Lösung von Aetzkali, von welcher durch Versuche genau ermittelt ist, wie viele CC. derselben ein bestimmtes Volum der verdünnten Schwefelsäure neutralisiren. Es brauchen z. B. 10 CC. verdünnte Schwefelsäure, nachdem sie mit 40 bis 50 CC. Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Lackmustinctur roth gefärbt worden sind, 33,2 CC. der Kalilösung, damit die Farbe der Flüssigkeit ins Blaue spiele (die blaue Färbung der Flüssigkeit geht später wieder in Roth über; der zu treffende Punct, wo die Menge der

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 954.

verbrauchten Kalilösung notirt wird, ist der, wo die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse zuerst bläuliche Färbung zeigt); wenn 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure, die mit ammoniakalischem Destillat versetzt und dann mit etwas Lackmustinctur gefärbt wurden, nur 13,5 CC. Kalilösung (entsprechend 4,066 CC. Schwefelsäure) bis zum Eintreten der blauen Färbung brauchen, so waren 10 — 4,066 = 5,934 CC. Schwefelsäure schon durch das in dem Destillat enthaltene Ammoniak neutralisirt, und letzteres beträgt 0,1258 Grm. (10 : 0,212 = 5,934 : 0,1258). Bei geringem Gehalt an Ammoniak nimmt man die Schwefelsäure und die Kalilösung noch verdünnter. Damit diese Bestimmungen an ihrer Schärfe nichts einbüfsen, empfiehlt Boussingault, die verwendeten Glasgefäfse vorher mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, da namentlich noch nicht gebrauchtes Glas leicht Alkali an saure Flüssigkeiten abgiebt; um die alkalische Lackmustinctur, von welcher man zur Färbung desselben Volums der Säure stets eine gleiche Anzahl Tropfen nimmt, noch empfindlicher zu machen, röthet man ein bestimmtes Volum durch eine Säure, und fügt sodann ein gleiches Volum der nicht gerötheten Tinctur zu, bis man durch Wiederholung dieser Operation eine nur sehr wenig alkalische Flüssigkeit erhält. Um endlich eine raschere Vermischung der Flüssigkeiten zu bewerkstelligen, was die Erkennung des Umschlags der Färbung erleichtert, ist es rathsam, das Kalihydrat in einer gesättigten Auflösung von schwefels. Kali aufzulösen. Bei Versuchen, wo reinem (ammoniak- und kohlensäurefreiem) Wasser bekannte Mengen Ammoniak oder Ammoniaksalz zugesetzt wurden, liefs sich nach dem angegebenen Verfahren die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaks auf weniger als $\frac{1}{10}$ Milligrm. wiederfinden. Ein geringer Zusatz von Leim bei der Destillation des Wassers mit Kalihydrat hatte keine erhebliche Vermehrung des Ammoniaks zur Folge. Ammoniak.

Bineau (1) theilt der Academie der Wissenschaften in Paris mit, dafs er schon 1851 den Ammoniakgehalt des Wassers auf volumetrischem Wege ermittelt habe.

Aschenanalyse.

Wittstein (2) hat eine von ihm befolgte Methode zur Analyse von Pflanzenaschen beschrieben, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen.

Bestimmung von Alkalien.

L. Smith (3) empfiehlt zum Aufschliefsen von Silicaten, in welchen Alkalien zu bestimmen sind, ein Gemenge von kohlens. Kalk und Flufsspath. Das hinreichend fein pulverisirte Mineral wird in einem Porcellanmörser mit 1 Th. Flufsspath und 4 bis 5 Th. gefälltem kohlens. Kalk gemengt, und das Gemenge in einem geräumigen Platintiegel, welcher in einem bedeckten Thontiegel sitzt, eine halbe bis eine ganze Stunde zum starken Glühen erhitzt. Zirkon, Cyanit, Beryll, Topas, Spodumen, Margarit, Margarodit, Feldspathe wurden in dieser Art vollkommen zersetzt. Die geschmolzene Masse sammt Platintiegel wird sodann mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung zur Trockne verdampft, der mit etwas Salzsäure befeuchtete Rückstand in heifsem Wasser aufgelöst und mittelst einer concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak gefällt. Der körnig gewordene Niederschlag wird abfiltrirt, und die abgelaufene, durch Verdampfen auf ein geringeres Volum gebrachte Flüssigkeit, welche die Alkalien und geringe Mengen von alkalischen Erden enthält, einige Zeit gekocht, um das kohlens. Ammoniak zu entfernen. Zur Zerstörung des vorhandenen Salmiaks versetzt nun Smith (vgl. S. 640) die Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure (etwa dem Dreifachen des vorhandenen Salmiaks) und erhitzt bis nahe zum Sieden, wo bald eine rasche Gasentwickelung eintritt. Man verdampft die Flüssigkeit zuerst in einem Kolben, sodann in einer Porcellanschale, auf welche ein Trichter gestülpt ist,

(1) Compt. rend. XXXVI, 1089. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 344; Pharm. Centr. 1853, 761. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 234; Chem. Gaz. 1853, 252; J. pr. Chem. LIX, 159; Pharm. Centr. 1853, 373.

zur Trockne, indem man zuletzt noch etwas stärker erhitzt, löst sodann den Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak, und verdampft nochmals nahe zur Trockne. Der Rückstand wird nun in etwas Wasser gelöst, filtrirt, das verdampfte Filtrat zur Entfernung der geringen Menge von Salmiak stärker erhitzt, und die Salzmasse sodann mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 2 Th. Wasser) gekocht und dann wie gewöhnlich in neutrales schwefels. Salz verwandelt. Bei Anwesenheit von Magnesia wird diese Erde, nach dem ersten Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure, durch Kalkwasser ausgefällt. Bestimmung von Alkalien.

In einer späteren Mittheilung (1) empfiehlt Smith, die schwefels. Salze der Alkalien in Chlormetalle in der Art überzuführen, dafs man die Lösung derselben mit essigs. Bleioxyd fällt, das erwärmte Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure eintrocknet und dann stärker erhitzt. Statt des essigs. Bleioxyds könne auch eine heifse Lösung von Chlorblei angewendet werden, wo dann der Zusatz von Salzsäure wegfällt.

Zur vorläufigen qualitativen Erkennung der in einem Mineral vorhandenen Alkalien versetzt Smith eine sehr kleine Menge der bei der quantitativen Untersuchung erhaltenen Chlormetalle auf einer erwärmten Glasplatte mit einem Tropfen Platinchlorid; es bilden sich zuerst die occtaëdrishen Krystalle des Kaliumplatinchlorids, sodann bei vorsichtigem Eintrocknen am Rande des Tropfens die nadelförmigen Krystalle des Natriumplatinchlorids (2). Bei

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 53; Chem. Gaz. 1853, 338; J. pr. Chem. LX, 244; Pharm. Centr. 1853, 828. — Wittstein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 179) hat gezeigt, dafs beim Glühen eines Gemenges von schwefels. Kali, schwefels. Natron und schwefels. Lithion mit Salmiak nach H. Rose's Methode (Jahresber. f. 1852, 714) die Umwandlung der beiden ersteren schwefels. Salze in Chlormetalle durch die Gegenwart von schwefels. Lithion sehr erschwert werde. — (2) Vgl. auch Andrews' Angaben im Jahresber. f. 1852, 727. Smith giebt an, dieses Verhalten schon 1850 gekannt und angewendet zu haben.

Bestimmung von Alkalien.

Anwesenheit von Chlorlithium ist, wegen seiner Zerfliefslichkeit, die Erkennung des Natrons erschwert, und es mufs dann das Chlorlithium mit einer Mischung von wasserfreiem Aether und Alkohol zuerst entfernt werden.

Der in der ersten Mittheilung (S. 660) zur Aufschliefsung der Silicate empfohlenen Mischung von kohlens. Kalk und Flufsspath zieht Smith jetzt eine Mischung von 5 bis 6 Th. kohlens. Kalk und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Salmiak auf 1 Th. des Minerals vor, welche nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündigem Glühen jedes Silicat zersetze. Aus der so behandelten Masse lassen sich die Alkalien durch Wasser zum gröfsten Theil ausziehen, vollständiger beim nochmaligen Glühen des in Wasser ungelösten Antheils mit etwas Salmiak. Wenn es sich darum handelt, in einer und derselben Menge des Minerals alle Bestandtheile zu bestimmen, so bewirkt Smith die Aufschliefsung durch eine Mischung von 3 bis 4 Th. kohlens. Baryt und 2 Th. Chlorbaryum.

Smith (1) hat ferner gefunden, dafs Chlorkalium oder Chlornatrium mit dem 6 bis 7fachen Gewicht Salpetersäure erwärmt so leicht und vollständig in salpeters. Salze verwandelt werden, dafs die Lösung nach 20 Minuten chlorfrei ist. Die Umwandlung der salpeters. Salze in Chlormetalle gehe weniger leicht vor sich. Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien erwärmt Smith die salpeters. Salze der letzteren, unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser, mit krystallisirter Oxalsäure, wo bei 55 bis 68° unter reichlicher Gasentwickelung alle Salpetersäure entfernt ist. Die Redaction des Journ. f. pract. Chemie bemerkt hierzu, dafs diese Trennungsweise der Magnesia von den Alkalien von E. Mitscherlich schon seit 9 Jahren angewendet wird. Nach einer Mittheilung von Wolcott Gibbs (2) ist die von Smith beobachtete Umwandlung der Chlormetalle in salpeters. Salze (3) ihm ebenfalls schon frü-

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 373; J. pr. Chem. LXI, 182. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 416. — (3) Vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl., 1, 767.

her bekannt gewesen; die Verwandlung der salpeters. Salze beim Kochen mit Salzsäure werde sehr erleichtert durch einen Zusatz von Zinnchlorür, dessen Ueberschufs durch Schwefelwasserstoff wegzunehmen sei.

C. v. Hauer (1) fällt zur Trennung der Magnesia von den Alkalien die erstere mittelst arsens. Ammoniak; der Niederschlag wird als 2 MgO, NH_4O, AsO_5 + HO (bei 100° getrocknet) gewogen. Zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Arsensäure reducirt man zuerst dieselbe mittelst schwefliger Säure, Oxalsäure oder Ameisensäure, und fällt nach dem Ansäuern der Lösung die arsenige Säure mittelst Schwefelwasserstoff, oder man versetzt die Lösung mit Schwefelammonium und fällt nun das Schwefelarsen durch Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure. Das zur Trockne verdampfte Filtrat wird zur Entfernung von jeder Spur des Arsens unter Zusatz von etwas Salmiak geglüht. Trennung der Magnesia von den Alkalien.

Nach H. Sainte-Claire Deville (2) läfst sich durch Anwendung von salpeters. Ammoniak aus hydraulischem Kalk der kohlens. Kalk und die kohlens. Magnesia ausziehen, ohne dafs der Thon oder die ihn begleitenden Materien zersetzt werden; ebenso werde in einem Cement durch Entziehung des freien Kalks das Thonerde-Kalksilicat isolirt. In der Siedhitze löst das salpeters. Ammoniak den kohlens. Kalk und die kohlens. Magnesia unter Entwickelung von kohlens. Ammoniak auf; der rückständige Thon wird gewogen und demselben vor jeder weiteren Operation das Eisen durch Erhitzen in einem Strom von salzs. Gas entzogen. Der freie Kalk in Cementen wird schon in der Kälte durch eine Auflösung von salpeters. Ammoniak ausgezogen. Hydraulischer Kalk.

Schacht (3) beschreibt einige Versuche, welche zei- Arsen.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst., IV. Jahrg., Nr. 4, 868. — (2) Compt. rend. XXXVII, 1001; J. pr. Chem. LXII, 81; Pharm. Centr. 1854, 72. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXVI, 189.

Arsen. gen, dafs arsenige Säure mit Salzsäure, chlors. Kali und Wasser zum Sieden erhitzt erst dann ein arsenhaltiges Destillat liefert, wenn der Retorteninhalt eine Temperatur von 113 bis 113,°5 erlangt, und dafs bei der Behandlung arsenhaltiger thierischer Materien mit verdünnter Salzsäure und chlors. Kali kein Arsen durch Verflüchtigung verloren gehe.

Malaguti und Sarzeau (1) empfehlen zur Auffindung von Arsen in grofsen Massen organischer Materie die Behandlung derselben mit Königswasser und Abscheidung des Arsenchlorürs durch Destillation. Die zuvor zerkleinerte und theilweise getrocknete Masse wird in einer geräumigen Retorte, deren Hals unter Wasser taucht, mit einem dem der frischen Substanz gleichen Gewicht Königswasser erwärmt, bis alle Substanz der Organe verschwunden und nur Fett übrig ist. Die sorgfältig von letzterem getrennte Flüssigkeit wird sammt dem auf $^1/_4$ verdampften Waschwasser in einer Retorte bei guter Abkühlung bis auf $^1/_{20}$ des ursprünglichen Volums abdestillirt. Aus dem Destillat fällt man das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff. Das ausgewaschene Schwefelarsen wird in verdünntem Ammoniak gelöst, diese Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt und nach nochmaligem Eintrocknen mit heifsem Wasser gewaschen. Diese Lösung prüft man sodann im Marsh'schen Apparate. — In dem Rückstand der Destillation, wie auch in dem unzersetzt gebliebenen Fett, fanden Malaguti und Sarzeau niemals Arsen durch Anwendung von Schwefelwasserstoff. Zur Ermittelung der Menge des Arsens leiten sie das im Apparate von Marsh entwickelte Gas durch eine Röhre, welche an zwei mit Messingblech umgebenen Stellen mit Asbest gefüllt und durch Spirituslampen stark erhitzt sind; die nach beendigter Operation abgeschnittenen Röhrenstücke werden mit und ohne Arsenring gewogen. Bei vergleichenden Ver-

(1) J. pharm. [3] XXIII, 27; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 107.

suchen über die Quantität an Arsen, die nach verschiedenen Methoden erhalten werden kann, fanden Malaguti und Sarzeau, dafs bei allen ein Verlust statt finde, der aber bei Anwendung von Königswasser etwas geringer sei, als bei Anwendung von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpeter zur Zerstörung der thierischen Materie. Arsen.

Eine Reclamation von H. Gaultier de Claubry (1) bezüglich der früheren Anwendung des Königswassers zu dem oben angeführten Zweck beantworten Malaguti und Sarzeau (2) dahin, dafs das Neue in ihrem Verfahren nicht in der Anwendung des Königswassers, sondern in der Verflüchtigung des Arsens als Arsenchlorür durch Destillation liege. Der schönen Versuche von F. C. Schneider (3) wird von den französischen Chemikern mit keinem Worte gedacht.

H. Struve (4) empfiehlt das molybdäns. Ammoniak als Mittel einerseits zur Erkennung von Arsenflecken, und andererseits, um Arsen in eine Verbindung überzuführen, welche im Apparat von Marsh leicht geprüft werden kann. Schon im Jahresbericht f. 1851, S. 630 ist das von Sonnenschein und von Struve beobachtete Verhalten der Arsensäure zu molybdäns. Ammoniak erwähnt worden. Erwärmt man eine Lösung von Arsensäure mit einem grofsen Ueberschufs einer Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure, so scheidet sich (wie bei Phosphorsäure, nur dafs bei dieser das Erwärmen nicht erforderlich ist) ein gelber Niederschlag in ausgebildeten Dodecaëdern ab, welcher in Säuren und verschiedenen salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich ist; concentrirte Schwefelsäure löst ihn nur in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder trübt. Dieser Niederschlag enthält neben fünffach-molybdäns. Ammoniak etwa 7 pC.

(1) J. pharm. [3] XXIII, 209. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 296. — (3) Jahresber. f. 1851, 630. — (4) Petersb. Acad. Bull. XI, 136; J. pr. Chem. LVIII, 493; Pharm. Centr. 1854, 97; Pharm. J. Trans. XIII, 82; Chem. Gaz. 1854, 153.

Arsen. Arsensäure. Beim Erhitzen für sich zerfällt derselbe in Wasser, Ammoniak, sublimirende arsenige Säure und zurückbleibendes Molybdänoxyd; beim Erhitzen mit Kohle sublimirt metallisches Arsen, woran der Arsengehalt leicht erkannt werden kann. Mit Zink, Schwefelsäure und Wasser entwickelt die gelbe Verbindung erst nach längerer Zeit (1/4 Stunde) Arsenwasserstoff, augenblicklich aber, wenn man sie vorher durch ein Alkali, am besten Ammoniak, oder durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. — Zur Erkennung eines Arsenspiegels in einer Röhre oder auf einer Porcellanfläche löst man denselben in der Wärme in wenig concentrirter Salpetersäure, verdünnt mit einigen Tropfen Wasser, fügt sodann einen grofsen Ueberschufs der Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure zu und erhitzt zum Sieden. Rührte der Fleck von Arsen her, so entsteht entweder sogleich oder auch nach einigem Stehen ein gelber Niederschlag; durch gelinde Digestion wird die Bildung des Niederschlags beschleunigt. Struve giebt an, dafs Lösungen, die nur 1/30000 Arsensäure enthalten, noch einen deutlichen Niederschlag geben; bei 1/60000 Arsensäure trat die Reaction nicht mehr ein. Zur Prüfung von Zinn oder Antimon auf einen Arsengehalt behandelt man das Metall mit Salpetersäure und verfährt mit der Lösung wie oben angegeben. — Um bei gerichtlichen Untersuchungen aus irgend einer Lösung das Arsen in einer Form auszuscheiden, die im Marsh'schen Apparate geprüft werden kann, behandelt Struve die zu untersuchenden Substanzen mit chlors. Kali und Salzsäure bis zur Zerstörung der organischen Materie, und vermischt nun die klare, auf ein kleines Volum verdampfte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem Ueberschufs der Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure. Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Dieser Niederschlag enthält, wenn bei seiner Bildung jede Erwärmung vermieden wurde, nur phosphor-molybdäns. Ammoniak und keine Spur von Arsen-

Arsen.

säure. Er wird nur dann weiter geprüft, wenn man nicht sicher ist, dafs er sich ohne Erwärmung bildete, in welchem Fall er geringe Mengen von Arsensäure enthalten kann. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden und digerirt einige Zeit in der Wärme von Neuem, bis ein gelber Niederschlag entsteht, welcher eben so wie der erste gesammelt wird. Er enthält neben wenig phosphor-molybdäns. Ammoniak zum gröfsten Theil, wenn Arsen in der zu prüfenden Substanz zugegen war, arsen-molybdäns. Ammoniak. Man löst einen Theil dieses Niederschlags in Ammoniak und prüft sodann diese Lösung im Apparat von Marsh auf einen Gehalt von Arsen.

Reduction von Arsen und Antimon mittelst Cyankalium.

H. Rose (1) hat das Verhalten der Arsen- und Antimonverbindungen gegen Cyankalium, so weit es in analytischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, genauer untersucht.

Das *Arsen* wird bekanntlich beim Schmelzen mit Cyankalium aus seinen Verbindungen zuerst reducirt, dann verflüchtigt, wefshalb seine quantitative Bestimmung auf diesem Wege nicht gut ausführbar ist; für qualitative Untersuchungen auf Arsen ist das Cyankalium schon längere Zeit als treffliches Reductionsmittel im Gebrauch.

Schwefelarsen, und zwar AsS_3 wie AsS_5, giebt in der kleinsten Menge in einer Glasröhre mit Cyankalium geschmolzen einen Spiegel von metallischem Arsen; es wird aber nur ein Theil des Arsens reducirt und verflüchtigt, denn neben Schwefelcyankalium entsteht auch ein Schwefelsalz des Arsens, aus welchem durch Cyankalium kein Metall reducirt wird. Verdünnte Säuren fällen aus der Lösung der geschmolzenen Masse unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen. Schmilzt man Schwefelarsen, welches mit Schwefel gemengt ist, mit Cyankalium, so wird kein Arsenspiegel gebildet. Auch leicht

(1) Pogg. Ann. XC, 193; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 441; J. pr. Chem. LX, 159; Pharm. Centr. 1853, 593; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 397; Instit. 1853, 404; Chem. Gaz. 1853, 398.

Reduction von Arsen und Antimon mittelst Cyankalium.

reducirbare Metalle können durch ihre Gegenwart die Sublimation des Arsens und die Abscheidung desselben ganz oder theilweise verhindern, sofern das Arsen sich mit dem reducirten Metall verbindet und diese Verbindung nur bei einem gewissen Ueberschufs einen Theil des ersteren abgiebt. Arsenigs. Kupferoxyd giebt beim Schmelzen mit Cyankalium nur einen geringen Arsenspiegel, und nach Zusatz von mehr Kupferoxyd gar keinen. In einem Gemenge von arsens. Natron mit überschüssigem Bleioxyd wird zwar durch Schmelzen mit Cyankalium alles Arsen zugleich mit dem Blei reducirt, aber ohne Bildung eines Arsenspiegels. Arsens.-Bleioxyd liefert, mit Cyankalium geschmolzen, viel sublimirtes Arsen, nach Zusatz von viel Bleioxyd aber nicht mehr. Fein zertheiltes, mit Schwefelarsen AsS_3 gemengtes Schwefelblei giebt beim Schmelzen mit Cyankalium einen schwachen Arsenspiegel; hat man aber das Gemenge der beiden Schwefelmetalle vorher geschmolzen oder nur bis zum Zusammensintern erhitzt, so zeigt sich mit Cyankalium kein sublimirtes Arsen mehr. Ebenso wird die Bildung von sublimirtem Arsen verhindert, wenn arsens. Natron mit Cyankalium bei Gegenwart von viel Silberoxyd, Gold, Eisenoxyd, Nickel- oder Kobaltoxydul zusammengeschmolzen wird; bei Anwesenheit von Manganoxyd, Manganoxydoxydul oder Zinkoxyd, die nicht von Cyankalium reducirt werden, entsteht dagegen ein starker Arsenspiegel. Eine Legirung von Zink mit wenig Arsen giebt kein metallisches Arsen. Mit viel Wismuthoxyd gemengtes arsens. Natron liefert einen Arsenspiegel, obwohl das Oxyd ganz reducirt wird. Von keinem Metall läfst sich aber das Arsen so vollständig durch blofses Erhitzen trennen, wie vom Antimon, und selbst die kleinsten Mengen von Arsen, die in einer Antimonverbindung enthalten sind, werden beim Schmelzen mit Cyankalium noch verflüchtigt. Auch im Schwefelantimon läfst sich ein sehr kleiner Gehalt an Schwefelarsen leicht mittelst Cyankalium entdecken; im käuflichen Antimonium crudum dagegen ist diefs aber defshalb nicht möglich, weil

darin gewöhnlich noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelblei, vorhanden sind, deren Metalle, nach der Reduction durch Cyankalium, das Arsen in höherer Temperatur nicht abgeben. — Aus den Verbindungen der Arsensäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia und der Thonerde läfst sich das Arsen mittelst Cyankalium leicht reduciren und als Spiegel erhalten. Reduction von Arsen und Antimon mittelst Cyankalium.

Das *Antimon* wird in den antimons. Alkalien durch Schmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt und schmilzt dabei fast ganz zu einer grofsen Kugel zusammen. Zu quantitativen Bestimmungen ist jedoch dieses Verfahren nicht anwendbar, weil eine kleine Menge des Metalls während des Schmelzens verflüchtigt wird, wie H. Rose vermuthet, als Antimonwasserstoff durch die Feuchtigkeit des Cyankaliums. Aus dem Schwefelantimon, und zwar aus allen Modificationen desselben, wird das Antimon durch Schmelzen mit Cyankalium nur unvollständig reducirt; neben Schwefelcyankalium entsteht ein Schwefelsalz des Antimons, welches durch Cyankalium nicht zersetzt wird. Aus dem Schlippe'schen Salz, oder aus einem Gemenge von Schwefel mit kohlens. und antimons. Alkali, wird durch Zusammenschmelzen mit Cyankalium kein Metall abgeschieden (1).

(1) H. Rose (Pogg. Ann. XCI, 104; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 781; J. pr. Chem. LXI, 188; Pharm. Centr. 1854, 133; Instit. 1854, 146) hat seine Versuche über das Verhalten des Cyankaliums auch auf die Verbindungen des Wismuths, Blei's und Zinns ausgedehnt. — Wismuthoxyd wird durch Schmelzen mit Cyankalium so vollständig zu Metall reducirt, dafs man sich dieser Methode zur quantitativen Bestimmung des Metalls in seinen Oxyden bedienen kann. Auch aus dem Schwefelwismuth wird das Metall unter Bildung von Schwefelcyankalium vollständig abgeschieden. — Aus Bleioxyd und schwefels. Bleioxyd (bei letzterem ohne Bildung von Schwefelcyankalium) wird durch Cyankalium alles Metall reducirt; bei Schwefelblei bleibt aber ein kleiner Theil des letzteren unzersetzt, der sich beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser als Pulver abscheidet. — Zinnoxyd verwandelt sich beim Schmelzen mit Cyankalium in kleine Körner von Metall; behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so wird bei längerer Berührung mit dem reducirten Metall ein beträchtlicher Theil des Zinns wieder gelöst. Am vollständig-

Verhalten des Schwefelarsens zu kohlens. Alkali.

Auch über das Verhalten des Schwefelarsens gegen kohlens. Alkalien hat H. Rose (1) Versuche angestellt. — Schmilzt man Dreifach-Schwefelarsen, AsS_3, mit kohlens. Alkali in einer Glasröhre, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen; die geschmolzene Masse enthält neben arsens. Alkali ein Schwefelsalz aus Fünffach-Schwefelarsen und dem Schwefelalkalimetall ($5\ AsS_3 = 2\ As + 3\ AsS_5$). Beim Schmelzen des Gemenges von Schwefelarsen und kohlens. Alkali in einem Strom von Wasserstoff ist der Arsenspiegel stärker, wiewohl nicht alles Arsen verflüchtigt wird. Denn das sich bildende Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelalkalimetall wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht zersetzt, sondern nur das gleichzeitig entstehende arsens. Alkali; dieses letztere Salz verwandelt sich zuerst in arsenigs. Salz, dann in Alkalihydrat. Schmilzt man Fünffach-Schwefelarsen, AsS_5, mit kohlens. Alkali, so erhält man kein Sublimat von metallischem Arsen; ohne Abscheidung von Metall entsteht, neben arsens. Alkali, ein Schwefelsalz. Es ist diefs das beste Mittel, um Dreifach-Schwefelarsen von Fünffach-Schwefelarsen zu unterscheiden. Auch beim Schmelzen von Dreifach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali und überschüssigem Schwefel, für sich oder in einem Strom von Wasserstoff, wird kein metallisches Arsen abgeschieden;

sten erreicht man die Abscheidung des Zinns durch Behandlung der Masse mit verdünntem Alkohol, bei möglichst kurzer Berührung mit dem reducirten Metall. Wasserfreies Zinnoxydul wird nur schwierig von schmelzendem Cyankalium reducirt, da es davon nicht benetzt wird. Zinnchlorür wird vollständig reducirt, bei einem Gehalt an Oxydul hinterläfst aber die geschmolzene Masse neben metallischem Zinn auch braunes Oxydul. Zinnsulfür verwandelt sich beim Schmelzen mit Cyankalium unter Abscheidung von Metall in Zinnsulfid, welches mit dem gebildeten Schwefelkalium ein Schwefelsalz bildet. Das nämliche, durch Cyankalium nicht weiter zersetzbare Schwefelsalz entsteht, ohne Abscheidung von metallischem Zinn, beim Zusammenschmelzen von Zinnsulfid (Musivgold) mit Cyankalium. Schwefelcyankalium wird hierbei nicht gebildet. — (1) Pogg. Ann. XC, 565; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1853, 718; J. pr. Chem. LXI, 112; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 401; Pharm. Centr. 1854, 46; Instit. 1854, 146.

schmilzt man aber Fünffach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali in einem Wasserstoffstrom, so erhält man einen Arsenspiegel, sofern aus dem gebildeten arsens. Alkali Metall reducirt wird, während das Schwefelsalz unzersetzt bleibt. Die Abscheidung von Arsen aus dem sich bildenden arsens. Alkali findet auch statt, wenn man Fünffach-Schwefelarsen mit kohlens. Alkali und Kohle zusammenschmilzt.

J. Löwenthal (1) hat durch Versuche ermittelt, dafs das Zinn von Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Kupfer, nicht aber von Eisen, nach dem von ihm schon früher (2) angegebenen Verfahren mittelst eines Alkalisalzes quantitativ getrennt werden könne. Bei Baryt und Kalk geschah die Fällung kalt mit salpeters. Ammoniak, bei den übrigen Oxyden mit schwefels. Natron, indem in den letzteren Fällen der Niederschlag noch mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen wurde. Zinn.

Die Bestimmung des Zinns mittelst einer titrirten Auflösung von übermangans. Kali (Penny (3) wendet chroms. Kali an) hält Saint-Léger (4) für sehr genau, da die vollendete Ueberführung des Oxyduls in Oxyd sehr deutlich an der Farbe zu erkennen sei. Das Zinn wird in salzs. Lösung durch Zusatz von Zink in Chlorür verwandelt. Bei Anwesenheit von Eisen seien zwei Bestimmungen zu machen, einmal mit der durch Zink in neutraler Lösung vom Zinn befreiten Flüssigkeit, sodann mit der eisenhaltigen Zinnlösung.

Zur Nachweisung von Molybdänsäure empfiehlt Hirzel (5) eine mit freier Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung, welche in einer Molybdänsäure enthaltenden Flüssigkeit eine kornblumenblaue Farbe hervorrufe, die sich mehrere Tage erhalte. Eine Auflösung von Wolframsäure (in Phosphorsäure) färbe sich damit nur blafs braungelb. Molybdänsäure.

(1) J. pr. Chem. LX, 257. — (2) Jahresber. f. 1852, 736. — (3) Jahresber. f. 1851, 633. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 20; J. pr. Chem. LX, 61. — (5) Zeitschr. Pharm. 1853, 26.

Eisen. A. Dollfus (1) giebt an, dafs eine Auflösung von salicyliger Säure und namentlich von Salicylsäure ein viel empfindlicheres Reagens auf Eisenoxyd sei, als Schwefelcyankalium. Während letzteres bei 64000facher Verdünnung nur noch eine äufserst schwache Reaction zeige, gebe salicylige Säure oder Salicylsäure noch eine deutliche violette Färbung, die sogar noch bei 572000facher Verdünnung als violetter Schimmer zu beobachten sei. Die Reaction bleibe aber aus bei Gegenwart freier Säuren, selbst von Essigsäure, so wie wenn das Eisenoxyd an nicht flüchtige organische oder anorganische Säuren gebunden sei.

Eisenoxydul. Nach Oppermann (2) läfst sich das Eisenoxydul, bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper, volumetrisch mittelst einer titrirten Chlorkalklösung bestimmen. Die letztere enthält in 1 CC. 0,005 Grm. Chlor und wird in die mit Indiglösung gebläute und schwach saure Auflösung des Eisenoxyduls getröpfelt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Von dem verbrauchten Volum zieht man so viel ab, als nöthig ist, um die Menge Indiglösung zu entfärben, die zur Bläuung der Lösung verwandt wurde. Statt der Indiglösung läfst sich auch rothes Blutlaugensalz zur Erkennung der vollendeten Oxydation anwenden. Das Verfahren ist dasselbe, wie das chlorimetrische nach Otto.

Phosphors. Eisenoxyd. Nach Versuchen von A. B. Northcote und A. H. Church (3) läfst sich dem gefällten phosphors. Eisenoxyd durch Kochen mit einem genügenden Ueberschufs von Aetzkali alle Phosphorsäure entziehen. Sie empfehlen defshalb dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure. Einen etwaigen, von der Kalilauge abstammenden Thonerdegehalt entfernen sie mittelst kiesels. Kali's.

Eisenerze. Mauve (4) beschreibt das von ihm zur Analyse ober-

(1) J. pharm. [3] XXIV, 202; J. pr. Chem. LX, 256. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 294. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VI, 53; Pharm. Centr. 1853, 391. — (4) Pharm. Centr. 1853, 297.

schlesischer Brauneisenerze angewendete Marguerite'sche Titrirverfahren.

Gufseisen.

Bezüglich einer von C. Morfitt und J. Booth (1) beschriebenen Methode zur Analyse von Gufseisen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Trennung des Mangans, Eisens und Nickels.

Nach J. Schiel (2) läfst sich das Mangan vom Eisen und Nickel trennen, wenn man durch die mit essigs. Natron versetzte Lösung Chlor leitet, wo nur Manganhyperoxyd gefällt wird. Auch Kobalt wird unter diesen Umständen niedergeschlagen.

Trennung des Chromoxyds von anderen Oxyden.

Bekanntlich ist das mit anderen Metalloxyden gemengte Chromoxyd bald löslich in Kali, bald unlöslich, und andere an und für sich in Kali unlösliche Oxyde werden durch seinen Einflufs entweder mit dem Chromoxyd löslich, oder letzteres wird mit denselben unlöslich. Northcote und Church (3) haben die Verhältnisse festgestellt, unter welchen völlige Lösung oder völlige Fällung der gemengten Oxyde stattfindet. Sie fanden, dafs völlige Lösung eintritt, wenn dem Chrom, als Oxyd, 40 pC. Eisen, als Oxyd, oder 12,5 pC. Mangan, 20 pC. Kobalt, 25 pC. Nickel, als Oxydule, beigemengt sind; vollkommene Fällung tritt ein, wenn dem Chrom, als Oxyd, 80 pC. Eisen (als Oxyd?), 60 pC. Mangan, 50 pC. Kobalt oder 50 pC. Nickel als Oxydule beigemengt sind. Das mitgelöste Kobalt- und Nickeloxydul scheidet sich aber zuletzt wieder aus, und zwar nebst einem Antheil des Chromoxyds. Andere in Kali lösliche Oxyde ändern bei Gegenwart von Eisenoxyd ihre Löslichkeit in Kali nicht.

Dexter (4) hat gefunden, dafs die Trennung von Thonerde und Chromoxyd durch Schmelzen mit salpeters. und kohlens. Alkali stets unvollständig ist, sofern bei

(1) Chem. Gaz. 1853, 368. 388. 411; J. pr. Chem. LXI, 30. 101. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 275; Chem. Gaz. 1853, 413; J. pr. Chem. LIX, 184. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VI, 54; Pharm. Centr. 1853, 391. — (4) Pogg. Ann. LXXXIX, 142; J. pr. Chem. LIX, 175; Pharm. Centr. 1853, 560.

Trennung des Chromoxyds von anderen Oxyden. dem nachherigen Zusatz von Salpetersäure ein Theil der entstandenen Chromsäure durch die salpetrige Säure reducirt und somit die Thonerde chromoxydhaltig wird. Auch durch Schmelzen mit chlors. und kohlens. Alkali erhält man kein besseres Resultat. Die Trennung gelingt aber vollkommen, wenn man die Oxyde wie gewöhnlich mit 2 Th. Salpeter und 4 Th. kohlens. Natron schmilzt, die Masse mit kochendem Wasser behandelt, viel chlors. Kali zufügt und sodann mit Salzsäure schwach übersättigt. Man verdampft nun, indem man von Zeit zu Zeit etwas chlors. Kali zufügt, und fällt nach der Wiederauflösung in Wasser die Thonerde mittelst kohlens. Ammoniak.

Erkennung von Nickel und Kobalt. O. Henry (1) bestätigt eine Angabe von Mazade (2), dafs in dem eisenhaltigen Mineralwasser von Nérac (Ardèche) Kobalt und Nickel, sowie Titan und weniger bestimmt auch Zirkon enthalten sei. Zur Auffindung von Kobalt und Nickel in den ocherartigen Absätzen behandelt Henry dieselben mit Salzsäure, entfernt durch Verdampfen Titansäure, Zirkonerde und Kieselerde, und fällt die Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul enthaltende Lösung mit kohlens. Natron. Den einmal gewaschenen Niederschlag vertheilt man in kohlensäurehaltigem Wasser, welches nur die kohlens. alkalischen Erden, Nickel- und Kobaltoxydul aufnimmt. Versetzt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, so werden letztere Oxyde, oft sehr langsam, als Schwefelmetalle gefällt, die man nach vollständigem Absetzen abfiltrirt, in oxals. Salze verwandelt und, nach Laugier's Verfahren, durch Verdunstenlassen der ammoniakalischen Lösung der letzteren auf Nickel und Kobalt prüft.

Trennung von Nickel und Kobalt. Wenn man ein Gemenge von Nickel- und Kobaltoxydul in Blausäure und Kali löst, und die Lösung einige Zeit

(1) J. pharm. [3] XXIV, 305; Phil. Mag. [4] VII, 149; J. pr. Chem. LXII, 29; Pharm. Centr. 1853, 829. — (2) Jahresber. f. 1852, 401. 757.

im Sieden erhält, so geht das Kobalt in Kobaltidcyankalium, das Nickel in Nickelcyanürkalium über, aus welchem letzteren durch Quecksilberoxyd Nickeloxyd gefällt werden kann, während die Kobaltverbindung hierdurch nicht zersetzt wird. Man erreicht, nach Liebig (1), denselben Zweck, wenn man zu dem Zeitpunct, wo man das geschlämmte Quecksilberoxyd eintragen würde, statt dessen die erkaltete Lösung der beiden gemengten Cyanverbindungen mit Chlor übersättigt und den sich bildenden Niederschlag von Nickelcyanür durch Zusatz von ätzendem Alkali stets wieder in Auflösung bringt. Das Chlor hat auf die Kobaltidcyanverbindung keine Wirkung, während die Nickelverbindung zersetzt und alles Nickel zuletzt als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird. — Eine Lösung von Kobaltoxydul in Cyankalium bleibt mit Alkali versetzt und mit Chlor übersättigt klar; der kleinste Nickelgehalt macht die Flüssigkeit schwarz. In der Wärme wird neben dem Nickelhyperoxyd auch Kobaltoxyd (Co_2O_3) gefällt; ist die Flüssigkeit beim Einleiten des Chlors stark alkalisch, so ist das gefällte Nickelhyperoxyd ganz kobaltfrei. Trennung von Nickel und Kobalt.

Gellhorn (2) beschreibt ein von H. Schwarz (3) angegebenes Verfahren zur Titrirung des Zinkgehalts in Zinkerzen. Die Erze werden im feingepulverten Zustande geglüht, aus dem Rückstand durch ein Gemisch von ätzendem und kohlens. Ammoniak das Zinkoxyd ausgezogen, sodann letzteres mit Schwefelammonium ausgefällt, und das vollkommen mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene Schwefelzink sammt dem Filter mit Eisenchlorid in einem Becherglas übergossen, wo, nach der Gleichung : $ZnS + Fe_2Cl_3 = 2 FeCl + S + ZnCl$, auf je ein Aeq. Zink zwei Aeq. Eisenchlorür entstehen, die man mittelst übermangans. Kali's titrirt. — Nach der Zersetzung Zink.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 128. — (2) Pharm. Centr. 1853, 291. — (3) Dessen pract. Anleit. zu Maſsanalysen, 2. Aufl., 125.

des Schwefelzinks durch das Eisenchlorid fügt man Salzsäure zu und digerirt, um ein klares Filtrat zu erhalten.

Trennung von Zink und Kupfer.

Bobierre (1) trennt das Zink vom Kupfer bei Analysen von Messing oder ähnlichen Legirungen durch starkes Erhitzen derselben in einem Wasserstoffstrom. Man bringt die in einem Porcellanschiffchen befindliche Legirung, oder das Gemenge der Oxyde, in ein Porcellanrohr, das man $^3/_4$ Stunden lang, während ein rascher Strom von Wasserstoff durchgeleitet wird, zum Rothglühen erhitzt. Das zurückbleibende, zu einem Kügelchen geschmolzene Kupfer wird gewogen; einen etwaigen Zinngehalt desselben trennt man durch Behandlung mit Salpetersäure. Enthält die Legirung Blei, so kann dieses, wie Bobierre in einer etwas späteren Mittheilung (2) angiebt, durch Anwendung einer sehr hohen Temperatur mit dem Zink ebenfalls völlig verflüchtigt werden.

Die Analyse von Messing läfst sich, nach der Angabe von H. Sainte-Claire Deville (3), leicht nach dem folgenden Verfahren ausführen, welches darauf beruht, dafs Kupferoxyd durch Wasserstoffgas schon bei 250°, Zinkoxyd aber noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases reducirt wird. — Man löst das Messing in Salpetersäure, scheidet die geringe Menge von Kieselerde und Zinnoxyd ab, und verdampft die Lösung in einer mit Deckel versehenen tarirten Platinschale; nach dem Glühen wägt man die rückständigen Oxyde. In einer kurzen, an einem Ende ausgezogenen und sammt einem eingeschobenen Platinschiffchen tarirten Glasröhre erhitzt man nun die ganze Menge oder einen Theil der Oxyde im Wasserstoffstrom mit der einfachen Spirituslampe längere Zeit. Nach Verjagung des Wassers bestimmt man das Gewicht. Bei Messing, welches nur Spuren anderer Metalle enthält, und wenn man nur approximative Zahlen haben will, giebt der

(1) Compt. rend. XXXVI, 224. 736; Instit. 1853, 42; J. chim. méd. [3] IX, 209. — (2) J. chim. méd. [3] IX, 347. — (3) Instit. 1853, 93.

Gewichtsverlust, mit 5 multiplicirt, auf 1 pC. genau die Menge des Kupferoxyds im Gemenge der Oxyde, und folglich die Zusammensetzung des Messings selbst an. Bei genaueren Analysen digerirt man den Inhalt des Platinschiffchens bei völligem Luftabschlufs mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche man vorher zum Sieden erhitzte und unter Einströmen von Wasserstoff erkalten liefs. Nach Auflösung des Zinkoxyds wascht man das abgeschiedene Kupfer durch Decantiren mit kochendem Wasser. Die zinkhaltige Lösung wird verdampft, das schwefels. Zinkoxyd nach schwachem Erhitzen mit der Spirituslampe, und das gesammelte Kupfer nach seiner Verwandlung in Oxyd, gewogen. Den Eisengehalt des Zinks findet man durch halbstündiges Glühen des schwefels. Salzes, Auflösen in Wasser und Kochen des Rückstandes mit concentrirtem salpeters. Ammoniak, wo Eisenoxyd rein zurückbleibt. Das Kupferoxyd wird, zur Trennung von einem etwaigen Bleigehalt, mit Schwefelsäure befeuchtet, das schwefels. Salz geglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt; den Tiegelinhalt behandelt man sodann mit concentrirter Salzsäure, verdampft etwas und vermischt mit Alkohol, wo schwefels. Bleioxyd ungelöst bleibt. Enthält das Messing Arsen, so verdichtet sich dasselbe bei der Reduction vor den Wassertropfen. Trennung von Zink und Kupfer.

D. Forbes (1) hat einige Versuche angestellt über die Möglichkeit, Nickel und Kupfer in Form der geglühten Schwefelmetalle quantitativ zu bestimmen Da, wie er findet, Schwefelnickel und Schwefelkupfer beim Glühen in ein Gemenge von Halb-Schwefelmetall (M_2S) und von Oxyd (MO) mit nur wenig schwefels. Salz (das durch Erhitzen mit kohlens. Ammoniak zerstört werden kann) übergeht, so berechnet er die Menge des Metalls aus dem Glührückstand in derselben Weise, als wenn er nur Oxyd enthielte. Trennung von Kupfer und Nickel.

(1) Edinb. Phil. J. LV, 181; Chem. Gaz. 1853, 276.

Trennung des Kupfers von Zink und Nickel.

Flajolot (1) empfiehlt zur Trennung einiger Metalloxyde, und insbesondere des Kupfers vom Zink und Nickel, desselben Metalls vom Quecksilber und Wismuth, des Mangans und Kobalts vom Nickel und Zink, die nachstehenden Methoden. Er findet, wie Rivot und Bouquet (2), dafs das Kupfer vom Zink aus saurer Lösung nur unvollständig geschieden werden könne; dagegen gelinge diefs vollkommen mittelst unterschwefligs. Natron. Man erhitzt die, am besten nur freie Schwefelsäure enthaltende und mit Wasser verdünnte Lösung zum Sieden und fügt eine wässerige Lösung von unterschwefligs. Natron zu, so lange noch ein schwarzer Niederschlag erfolgt. Das abgeschiedene, sich an der Luft nicht oxydirende Schwefelkupfer, Cu_2S, wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser gewaschen und wie gewöhnlich in Kupferoxyd verwandelt. Das meist nicht ganz reine, käufliche unterschwefligs. Natron wird vor seiner Anwendung mit etwas kohlens. Natron versetzt und filtrirt. In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die noch darin enthaltenen Oxyde nach bekannten Methoden, nachdem man durch Kochen mit Salpetersäure die noch vorhandene niedrigere Sauerstoffsäure des Schwefels zerstört hat. — Eine andere Fällungsmethode des Kupfers beruht auf der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, Cu_2J, in verdünnter Schwefelsäure, welche überschüssige schweflige Säure enthält. Die durch Verdampfen vom Säureüberschufs befreite salpeters. klare und verdünnte Lösung der kupferhaltigen Verbindung wird zuerst mit schwefliger Säure, und sodann mit einer Lösung von Jod in schwefliger Säure nach und nach versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach 12stündigem Absetzenlassen filtrirt man und verwandelt den vorsichtig ausgewaschenen Niederschlag in Oxyd, am besten indem man denselben

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 460; Ann. min. [5] III, 641; J. pr. Chem. LXI, 105; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 1090; J. pr. Chem. LIX, 507; Pharm. Centr. 1854, 156; Chem. Gaz. 1853, 379. — (2) Jahresber. f. 1851, 636; f. 1852, 738.

in Wasser vertheilt, Chlor einleitet und mit Kali fällt. Man darf statt der Lösung des Jods in schwefliger Säure keine Mischung von schwefliger Säure mit Jodkalium anwenden, da letzteres bei einem geringen Ueberschufs Kupferjodür löst; auch mufs die Lösung frei von Salzsäure sein.

Trennung des Kupfers von Quecksilber,

Zur Trennung des Kupfers vom Quecksilber neutralisirt Flajolot die Lösung beider Metalle mit kohlens. Natron, fügt Cyankalium zu, bis das sich ausscheidende Kupfercyanür wieder gelöst ist, und sodann Schwefelammonium, wodurch nur das Quecksilber gefällt wird. An diesem Verfahren ist höchstens die Anwendung des Schwefelammoniums statt des Schwefelwasserstoffs neu (1).

Mangans von Kobalt, Nickel, Zink.

Die Trennung des Mangans vom Kobalt, Nickel und Zink beruht auf der Unlöslichkeit des kohlens. Manganoxyduls in Cyankalium, während die kohlens. Salze der davon zu scheidenden Metalle in Cyankalium löslich sind. Man neutralisirt die Lösung mittelst kohlens. Natron, ohne dafs eine Fällung bleibt, fügt sodann einen Ueberschufs von Cyankalium (frei von kohlens. und cyans. Kali — mit Blausäure gesättigtes Aetzkali) zu, bis der entstehende anfangs graue, dann grün werdende Niederschlag sich gelöst hat, und erhitzt nun unter Zusatz von kohlens. Natron zum Sieden, wo alles Mangan als kohlens. Salz herausfällt. Es ist nicht gerade nothwendig, das gefällte Mangancyanür im Cyankalium zu lösen; man hat dasselbe nur einige Zeit mit dem Cyankalium zu erwärmen und dann das kohlens. Natron in der Siedhitze zuzufügen, wo der grüne Niederschlag sich sogleich in weifses kohlens. Manganoxydul verwandelt, das mit heifsem Wasser ausgewaschen wird.

Wismuth wird, wie das Kupfer, von Jodwasserstoffsäure fast ganz gefällt; ihre Trennung läfst sich nach Flajolot wie die des Mangans vom Kobalt ausführen.

(1) Vgl. Haidlen u. Fresenius in Ann. Ch. Pharm. XLIII, 145.

Erkennung von Blei in Schwefelsäure.

Nach J. Löwenthal (1) findet man einen Bleigehalt der englischen Schwefelsäure durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure zur concentrirten Säure, wo an der Berührungsstelle sogleich eine weifse Wolke, beim Umschütteln eine weifse Trübung entsteht, die durch mehr Salzsäure wieder verschwindet.

Verhalten von Cyanpalladium und Cyansilber zu Schwefelwasserstoff.

Béchamp (2) hat folgende, in analytischer Hinsicht bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. Aus einer Lösung von Palladiumcyanür in Cyankalium (wie sie durch Vermischen von salpeters. Palladiumoxydul mit Cyankalium in geringem Ueberschufs erhalten wird) schlägt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium weder in der Siedhitze noch beim 24stündigen Stehen Schwefelpalladium nieder, wohl aber sodann, wenn kein zu grofser Ueberschufs von Cyankalium angewendet wurde, Salpeter- oder Salzsäure. Versetzt man aber das salpeters. Palladiumoxydul mit kohlens. Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und dann mit Cyankalium, so wird unter obigen Umständen kein Schwefelmetall gefällt.

Aus sehr verdünnter Lösung gefälltes Schwefelsilber ist in Cyankalium nicht unlöslich; Cyansilber wird aus seiner Lösung in viel überschüssigem Cyankalium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht als Schwefelmetall gefällt, wohl aber, wenn man nicht mehr Cyankalium genommen hat, als zur Lösung gerade erforderlich war, oder wenn das Cyankalium eine Spur Schwefelkalium enthielt, so dafs die Lösung des Doppelcyanürs etwas schwarz gefärbt ist.

Analyse von Cyanverbindungen.

P. Bolley (3) hat gefunden, dafs schwer zersetzbare Doppelcyanüre Behufs der Analyse sehr leicht durch Erhitzen mit einem Gemenge von 3 Th. schwefels. und 1 Th. salpeters. Ammoniak zerlegt werden können. Das Erhitzen der gewogenen und mit 3 bis 4 Th. dieses Salzgemisches

(1) J. pr. Chem. LX, 267. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 413; J. pr. Chem. LX, 64. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 254.

gemengten Cyanverbindung geschieht in einer kleinen Retorte mit vorgelegtem Kölbchen über der Spirituslampe, wo die Zersetzung bei sehr geringer Hitze und unter Verglimmen so vollständig vor sich geht, dafs in der Retorte keine Spur einer Cyanverbindung mehr bleibt. In dem ausgespülten Retorteninhalt bestimmt man die Metalle wie gewöhnlich.

Cyanwasserstoff.

J. Robertson (1) empfiehlt zur Bestimmung des Gehalts der officinellen Blausäure das von Fordos und Gélis (2) zur Prüfung des käuflichen Cyankaliums angedeutete Verfahren durch Titrirung mit einer Jodlösung.

Cyan- und Schwefelcyanwasserstoff.

Th. J. Herapath (3) dehnt das von ihm früher beschriebene colorimetrische Verfahren (4) zur Bestimmung von Eisen auch auf die Bestimmung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff aus. Zur Ermittelung des Cyans destillirt man zuerst die Blausäure aus der Cyanverbindung ab, verwandelt sie sodann, durch Verdampfen mit Ammoniak und Fünffach-Schwefelammonium, in Schwefelcyanammonium, und vergleicht sodann die Farbe der mit Eisenchlorid vermischten Lösung mit der Normalflüssigkeit. Um im Speichel den Gehalt an Schwefelcyankalium zu bestimmen, verdampft er denselben zur Trockne, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und prüft das Filtrat im Colorimeter.

Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz).

In England wird ein pulverförmiges rothes Blutlaugensalz verkauft, welches, durch Behandeln des gepulverten gelben Salzes mit Chlor erhalten, neben dem unzersetzten Antheil des letzteren auch Chlorkalium enthält. Zur Prüfung des Werthes des in dieser Form vorkommenden Products beschreibt Fr. Liesching (5) ein Titrirverfahren, das auf der Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in

(1) Pharm. J. Trans. XIII, 105; Pharm. Centr. 1853, 703. — (2) Jahresber. f. 1852, 703. — (3) Chem. Gaz. 1853, 294; J. pr. Chem. LX, 242. — (4) Jahresber. f. 1852, 736. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 31; im Ausz. Chem. Gaz. 1853, 189; Pharm. Centr. 1853, 388; Dingl. pol. J. CXXVIII, 206.

Ferridcyankalium. gelbes durch lösliche Schwefelmetalle beruht. Giefst man eine stark alkalische Lösung von Schwefelnatrium in eine Lösung von Ferridcyankalium, so scheidet sich Schwefel aus, dessen Farbe rein weifs wird, wenn das rothe Salz gänzlich in gelbes verwandelt ist. Ein eingetauchter Streifen Bleipapier bleibt weifs, so lange noch eine Spur unzersetztes Ferridcyankalium vorhanden ist, und wird bei dem geringsten Ueberschufs an Schwefelnatrium bräunlich. Da das gewöhnliche Schwefelnatrium seinen Gehalt beim Aufbewahren leicht ändert, so empfiehlt Liesching statt desselben eine Auflösung von Schwefelarsen-Schwefelnatrium ($3 NaS, AsS_5 + 15 HO$), das man sich leicht verschafft, entweder durch Auflösen von Fünffach-Schwefelarsen in Schwefelnatrium, oder durch Vermischen einer siedenden Auflösung von arseniger Säure in Aetznatron mit einer concentrirten Lösung von Schwefel in demselben Alkali, bis keine Fällung von Schwefel mehr eintritt. Die beim Erkalten des Filtrats anschiefsenden gelben Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie verlieren bei 100° ohne weitere Zersetzung 33,1 pC. Wasser, und ihre blafsgelbe wässerige Lösung hält sich lange Zeit ohne Zersetzung, besonders wenn ihr kohlens. Alkali zugemischt wird. Dieses Salz wird durch alle Säuren, durch Chlor und durch Ferridcyankalium leicht zerlegt. Vermischt man eine neutrale Lösung des letzteren Salzes nach und nach mit Schwefelarsen-Schwefelnatrium, so wird die Flüssigkeit zuerst opalescirend, sodann sauer, unter Fällung von gelbem Schwefelarsen und Entweichen von Schwefelwasserstoff. War eine der Lösungen vorher mit reinem kohlens. Alkali vermischt, so wird die Flüssigkeit milchicht von ausgeschiedenem Schwefel, indem ihre grüne Farbe mehr und mehr in Weifs übergeht. Den Punkt der Vollendung der Reaction erkennt man leicht mittelst einiger Tropfen eines Cochenilleabsuds, dessen rothe Farbe nur in dem Fall zerstört wird, wenn noch Ferridcyankalium vorhanden ist. — Liesching hat gefunden, dafs hierbei der Schwefel nicht

oxydirt werde, dafs aber das Arsen in arsenige Säure übergehe; er nimmt an, dafs in alkalischer Lösung aus 6 Aeq. Ferridcyankalium, 1 Aeq. Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatrium und 3 Aeq. Natron (im kohlens. Salz) 12 Aeq. Ferrocyankalium und 1 Aeq. arsenige Säure gebildet werden; 100 Th. rothes Blutlaugensalz würden hiernach 20 Th. krystallisirtes Schwefelarsen-Schwefelnatrium erfordern, was nach des Verfassers Angabe mit seinen, indessen in Zahlen nicht angegebenen Versuchen übereinstimmen soll. Zur Ausführung der Probe löst Liesching 100 Gran des rothen Blutlaugensalzes in 2 Unzen Wasser, und andrerseits 20 Gran Schwefelarsen-Schwefelnatrium und 40 bis 60 Gran reines kohlens. Natron oder kohlens. Kali in 400 Mafstheilen Wasser, so dafs jeder ($^1/_{20}$ Gran Arsenschwefelsalz enthaltender) Mafstheil $^1/_4$ pC. rothen Blutlaugensalzes entspricht. Wenn beim Zutröpfeln die Mischung rein weifs geworden ist, so überzeugt man sich durch einen Tropfen der Cochenille-Abkochung von der Vollendung der Reaction. Ferridcyankalium.

Gerbstoff. Fehling (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Gerbstoffgehalts in Gerbematerialien. Sie beruht auf der Ausfällung des Gerbstoffs in der Kälte mittelst einer titrirten Lösung von weifsem Knochenleim (von Buxweiler bei Strasburg). Man weicht 10 Grm. lufttrockenen Buxweiler Leim 12 Stunden in Wasser ein, befördert die Lösung durch gelindes Erwärmen, verdünnt auf ein Liter und bestimmt nun, wie viel von dieser kalten Leimlösung erforderlich ist, um eine Auflösung von 0,2 Grm. reiner, bei 100° getrockneter Galläpfelgerbsäure in 100 bis 120 Grm. Wasser vollständig zu fällen. Nach dem Umrühren läfst man kurze Zeit stehen, um eine kleine Probe der oberen klaren Flüssigkeit untersuchen zu können, ob wenig Leimlösung noch einen Niederschlag hervorbringt. Oder man taucht, um eine klare Probe zu erhalten, ein dünnes, an

(1) Pharm. Centr. 1853, 872; Polytechn. Centr. 1853, 1392; Dingl. pol. J. CXXX, 58; Pharm. J. Trans. XIII, 481.

Gerbstoff. einer Seite mit ziemlich dichter Leinwand überbundenes Glasrohr in die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit und saugt von derselben etwas ein; entsteht in dieser Probe durch Leim noch eine Trübung, so wird noch so viel von Letzterem zugefügt, bis diefs nicht mehr eintritt. Von der obigen frisch bereiteten Leimlösung waren zur Fällung 32,5 bis 33 CC. nöthig; ist die Leimlösung einige Tage alt, so ist eine gröfsere Menge (35 bis 40 CC.) zur Fällung der Gerbsäure nöthig. Man mufs dann, unmittelbar vor dem Gebrauch, die Leimlösung von neuem titriren.

Um Rinde von Tannen, Eichen u. s. w. zu untersuchen, extrahirt man etwa 10 Grm. der getrockneten und fein gepulverten Substanz in einem Verdrängungsapparat mit Wasser. Tannenrinde, Galläpfel, Knoppern lassen sich schon mit kaltem Wasser vollständig ausziehen; Eichenrinde wird zuerst einige Male mit Wasser ausgekocht und sodann im Verdrängungsapparat mit heifsem Wasser extrahirt. Um die Extraction durch Erhöhung des Drucks zu beschleunigen, setzt man auf den Verdrängungsapparat noch ein enges, 4 bis 5 Fufs langes Rohr auf, das man mit Wasser füllt. In 1 bis 2 Tagen ist die Extraction meist vollendet, was man an der Farbe der ablaufenden Flüssigkeit oder daran erkennt, dafs Leim keine Trübung mehr darin erzeugt. War die Eichenrinde nicht sehr fein gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so schimmelt der Auszug, bevor die Rinde erschöpft ist. Der Auszug, dessen Menge bei richtigem Verfahren $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfd. beträgt, wird nun, wenn er ganz kalt ist, mit der kalten Leimlösung versetzt, so lange sich ein Niederschlag zeigt. Bei dem Auszug von Fichtenrinde, Galläpfeln u. s. w. scheidet sich der Gerbstoffleim sogleich als ein dickes Coagulum ab, das sich bald zu Boden setzt; in dem Eichenrindenauszug entsteht mit wenig Leim nur eine, bei mehr Leim sich nicht vermehrende Trübung; werden jetzt einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt, so entsteht sogleich ein dickes Coagulum, und Zusatz von mehr Leim erzeugt jetzt eine Fäl-

lung, so lange noch Gerbsäure in der Lösung ist. Bei sehr gerbsäurereichen Materialien, wie Galläpfel und Knoppern, reichen 0,5 bis 1 Grm. zur Prüfung hin; bei Catechu nimmt man geradezu die wässerige Abkochung. Nach Fehling's Versuchen enthält Fichtenrinde 5 bis 7 pC., alte Eichenrinde 9 pC., bessere Eichenrinde 12 bis 16 pC., beste Spiegelrinde 19 bis 21 pC., Knoppern 30 bis 33 pC., Aleppogalläpfel 60 bis 66 pC., chinesische Galläpfel 70 pC. Gerbstoff.

Chinin.

In Betreff der von A. Vogel früher (1) angegebenen Reaction auf Chinin mittelst Chlorwasser und Chinin, deren Gelingen bezweifelt wurde, theilt derselbe jetzt mit (2), dafs die rothe Färbung nach dem folgenden Verfahren jedesmal sicher auftrete. Man übergiefst schwefels. Chinin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser, fügt sodann so viel starkes und salzsäurefreies Chlorwasser zu, dafs eine klare, etwas gelblich gefärbte Lösung entsteht. Setzt man nun hierzu fein gepulvertes Ferrocyankalium, so geht die anfangs auftretende hellrosenrothe Färbung, besonders wenn noch etwas mehr Ferrocyankalium zugegeben wird, bald in tief dunkelroth über. — Vermischt man, nach A. Vogel (3), eine Auflösung von Chinin in gutem Chlorwasser mit Stücken von Aetzkali, mit Barytwasser, Kalkwasser, phosphors. Natron oder Borax, so entsteht eine gelbe Fällung; bei vorsichtigem Zusatz des Alkali's läfst sich auch vor dem Eintreten des gelben Niederschlags eine rothe Färbung hervorrufen. Letztere entsteht sicher, wenn man der Lösung des schwefels. Chinins in Chlorwasser einen Ueberschufs von Ferrocyankalium und dann einen Tropfen Kalkwasser, kohlens. Kali oder Ammoniak zufügt. — Um in Harn das Chinin mit Sicherheit nachzuweisen, fällt Kletzinsky (4) die Base durch Ver-

(1) Jahresber. f. 1850, 615. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 122; N. Repert. Pharm. II, 289; J. pr. Chem. LX, 316; Pharm. Centr. 1853, 912. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 296. — (4) N. Repert. Pharm. II, 567; Pharm. Centr. 1854, 239.

dampfen mit gebrannter Magnesia aus und behandelt den Rückstand mit einem Gemische von 1 Th. Alkohol und 2 Th. Aether; der Verdampfungsrückstand dieses Auszugs wird in überschüssigem Chlorwasser gelöst und in diese Lösung eine mit dem fünffachen Volum des stärksten Chlorwassers gemischte, heiſs gesättigte Lösung von rothem Blutlaugensalz eingetröpfelt, wo sich das Chinin durch eine schön blutrothe bis violette Färbung zu erkennen giebt.

Chinin und Chinidin.

W. B. Herapath (1) benutzt zur Nachweisung von Chinin und Chinidin im Harn das von ihm beobachtete optische Verhalten des schwefels. Jodchinins und des sauren schwefels. Chinidins (vgl. Jahresbericht f. 1852, S. 147 u. 149). Er entzieht dem Harn die Basen durch Schütteln mit Kali und mit Aether, und bringt nach dem Verdampfen des letzteren eine Spur der rückständigen Base auf einer Glasplatte mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Drachmen Essigsäure, 1 Drachme Alkohol und 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und sodann mit einem Tröpfchen Jodtinctur zusammen, wo sich das unter dem Mikroscop leicht erkennbare schwefels. Jodchinin erzeugt.

Strychnin.

Nach W. Davy (2) läſst sich zur Nachweisung des Strychnins, statt der von anderen Chemikern als Oxydationsmittel vorgeschlagenen Mischung von chroms. Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, eine Mischung von rothem Blutlaugensalz und Schwefelsäure anwenden. Die auftretende violette Färbung sei beständig, von der Gegenwart anderer organischer Materien unabhängig, und ein Tropfen einer Lösung, die nur $\frac{1}{50000}$ Strychnin enthalte, zeige noch eine deutliche violette Färbung. Die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie bemerkt hierzu, daſs die allerdings auftretende Färbung eben so wenig dauernd sei, wie die durch chroms. Kali hervorgebrachte;

(1) Phil. Mag. [4] VI, 171; Pharm. J. Trans. XIII, 216; J. pr. Chem. LXI, 87; Pharm. Centr. 1854, 207. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 204; J. chim. méd. [3] IX, 732; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 402.

nur gehe der Wechsel des Violett in Roth und Gelb bei Anwendung von rothem Blutlaugensalz etwas langsamer vor sich. Strychnin.

Nach A. Vogel (1) gelingt die Nachweisung des Strychnins mittelst sauren chroms. Kali's und Schwefelsäure, auch wenn es mit Cinchonin, Chinin, Stärke, Dextrin oder Zucker gemengt ist, wenn man nur die zu prüfende Substanz zuerst mit der Schwefelsäure befeuchtet, und dann erst das chroms. Salz zufügt.

Aufsuchung organischer Gifte.

Ch. Flandin (2) beschreibt das nachstehende Verfahren zur Aufsuchung giftiger organischer Basen (Morphin, Strychnin, Brucin u. s. w.). Man mischt die zu untersuchenden Stoffe mit 12 pC. wasserfreiem Kalk oder Baryt durch Zerreiben in einem Mörser, trocknet vollkommen bei 100° aus, und pulverisirt die Masse sehr fein. Sie wird nun dreimal mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen und nach dem Erkalten filtrirt. Der nur wenig gefärbte Auszug, der die gesuchten Stoffe, Fette oder Harze enthält, wird durch Destillation oder Verdampfen vom Alkohol befreit, und der trockene Rückstand kalt mit Aether behandelt, um ihm die fetten Materien zu entziehen. Ist der gesuchte Körper in Aether nicht löslich (Morphin, Strychnin, Brucin), so trennt man ihn einfach durch Decantiren oder Filtriren; ist er in Aether löslich, so hat man den Rückstand des alkoholischen oder ätherischen Auszugs mit einem Lösungsmittel der Basen, z. B. mit Essigsäure, zu behandeln; die so erhaltene Flüssigkeit fällt man mit Ammoniak. Flandin giebt an, in dieser Weise noch aus thierischen Materien, die auf 100 Grm. nur 50 Milligramm der Basen enthielten, aus Opium, Abkochungen von Brechnüssen und falscher Angusturarinde, so wie aus Fleisch, das mit etwas Morphin 2 Monate lang der Fäulnifs überlassen

(1) N. Repert. Pharm. II, 560; Pharm. Centr. 1854, 239. — (2) Compt. rend. XXXVI, 517; J. pr. Chem. LIX, 185; Pharm. Centr. 1853, 286; Chem. Gaz. 1853, 215.

Aufsuchung organischer Gifte.

war, die giftigen Stoffe im reinen Zustande isolirt zu haben.

H. Bonnemains (1) erinnert an die jedem Chemiker bekannte Eigenschaft der Kohle, Metalle ihren Lösungen zu entziehen, und an die Irrthümer, in die man verfallen könne bei ihrer Anwendung zur Entfärbung von Flüssigkeiten, in welchen giftige Verbindungen aufzusuchen sind.

Erkennung von Alkohol in ätherischen Oelen.

Oberdörffer (2) benutzt die Bildung von Essigsäure mittelst Platinmohr zur Erkennung von Alkohol in ätherischen Oelen. Man bringt ½ bis 1 Loth des zu prüfenden Oels in ein flaches Gefäfs, und auf ein über letzterem befindliches Uhrglas einige Gran Platinmohr. Ueber das Ganze stülpt man eine oben offene Glasglocke. Ist das Oel alkoholhaltig, so wird ein Streifen feuchten Lackmuspapiers, den man über das Uhrglas legt, nach ¼ bis ½ Stunde deutlich geröthet. Es lassen sich so noch 1 bis 2 pC. Alkohol in einem ätherischen Oel nachweisen; bei 5 pC. giebt sich die Essigsäure schon durch den Geruch zu erkennen.

Riegel (3) hat einige Bemerkungen über diese und andere Prüfungsweisen ätherischer Oele mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Prüfung fetter Oele.

Fehling (4) hat über die von Maumené (5) beschriebene Methode zur Prüfung fetter Oele mittelst concentrirter Schwefelsäure durch Faifst und Knaufs eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, aus welchen sich ergiebt, dafs dieses Verfahren allerdings constante und vergleichbare Resultate giebt, so wie man nur Sorge trägt, die Versuche unter vollkommen gleichen Bedingungen anzustellen, und dafs selbst dann noch Differenzen von 1 bis 2° eintreten. Das Oel (15 Grm.) und die Schwefelsäure (bei den 4 ersten der unten genannten Oele rein und concentrirt, bei Lein-

(1) Compt. rend. XXXVI, 150. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXIV, 73; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 415. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXVII, 260. — (4) Dingl. pol. J. CXXIX, 53; Pharm. J. Trans. XIII, 185; J. pharm. [3] XXV, 50. Vgl. auch Wittstein in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 415. — (5) Jahresber. f. 1852, 745.

und Rüböl mit 90 pC. erstem Hydrat) wurden für sich in einem kleinen Glasgefäfs gewogen, nachdem man ihre Temperatur vorher bestimmt hatte, sodann mit einem guten Thermometer rasch gemischt und die Temperaturzunahme bestimmt. Im Mittel von 4 bis 6 Versuchen wurde so für jedes Oel gefunden : Prüfung fetter Oele.

	Temp.-Erhöhung
Für Olivenöl mit reiner Schwefelsäure	37°,7
Süfsmandelöl mit reiner Schwefelsäure	40°,3
Rüböl „ „ „	55°,0
Mohnöl „ „ „	70°,5
Rüböl, mit Säure von 90 pC. SO_3, HO	37°,2
Leinöl „ „ „ „ „ „ „	74°,0

Unter Temperaturerhöhung ist die Differenz zwischen der ursprünglichen Temperatur und der auf den Säurezusatz erlangten verstanden.

Gemengte Oele gaben folgende Resultate, welche zeigen, dafs man im Olivenöl eine Beimengung von Mohnöl und im Leinöl eine solche von Rüböl auch ziemlich genau dem Verhältnifs nach ermitteln kann.

Olivenöl, enthaltend		Leinöl, enthaltend	
10 pC. Mohnöl	40°,5	5 pC. Rüböl	73°,0
20 „ „	44°,0	10 „ „	70°,0
50 „ „	55°,0	15 „ „	67°,0
80 „ „	64°,0	20 „ „	64°,0

Beim Olivenöl steigt die Temperatur regelmäfsig mit der Quantität des beigemengten Mohnöls; beim Leinöl fällt sie dagegen umgekehrt mit der Menge des zugemischten Rüböls. Im letzteren Fall wurde eine Säure von 90 pC. SO_3, HO, bei Oliven- und Mohnöl eine ganz concentrirte Säure angewendet.

E. Marchand (1) benutzt zur Unterscheidung verschiedener Speiseöle (Olivenöl, Mohnöl, Erdnufsöl), aufser dem Geschmack, dem spec. Gewicht, dem Erstarrungspunkt und dem Verhalten zu salpeters. Quecksilber und zu Untersalpetersäure, auch die Farbenerscheinungen, welche sich zeigen, wenn man 4 Tropfen dieser Oele auf einer Porcellanfläche mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure mischt.

(1) J. pharm. [3] XXIV, 267; Pharm. Centr. 1854, 87.

In Betreff der näheren Beschreibung der auftretenden Färbungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Prüfung der Butter u. a.

Babo (1) hat ein einfaches Verfahren zur Prüfung der Butter auf ihren Handelswerth angegeben. Es beruht darauf, dafs man ein bestimmtes Volum der Butter in einer graduirten Röhre mit wasserfreiem Aether schüttelt, und die nach 24 Stunden als Schichte abgeschiedenen Beimengungen (Wasser, Buttermilch u. s. w.) an der Theilung abliest.

Von J. Gottlieb verfafst ist eine Schrift erschienen (2), welche die Verfälschungen und Werthbestimmungen der Milch, der Butter, des Wachses, des Wallraths, des Honigs und der Seife ausführlich bespricht.

Prüfung des Indigs.

Wittstein (3) hält die von Reinsch und von Bolley empfohlenen Methoden zur Prüfung des Indigs für wenig zuverlässig. Er giebt dem ursprünglichen Verfahren von Berzelius, der Küpenprobe, den Vorzug.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Liebig (4) hat eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Harnstoffs und des Chlornatriums im Harn beschrieben. Diese Methode beruht auf folgenden Thatsachen. 1) Salpeters. Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weifsen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Sublimatlösung. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und giefst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weifse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wie-

(1) Dingl. pol. J. CXXX, 374; Pharm. Centr. 1854, 61; Chem. Gaz. 1854, 99. — (2) Polizeilich-Chemische Skizzen, I, Leipzig 1853. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 76; Chem. Gaz. 1853, 184; Pharm. J. Trans. XII, 449. — (4) Neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harn, Heidelberg 1853; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 289; Pharm. Centr. 1853, 775. 792; Chem. Soc. Qu. J. VI, 1; Chem. Gaz. 1854, 41. 68; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 436; J. pharm. [3] XXIV, 299.

der verschwindet. Diefs dauert so lange, bis das zugefügte salpeters. Quecksilberoxyd genau hinreicht, das Chlornatrium in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weifse Trübung hervor ($HgO, NO_5 + NaCl = HgCl + NaO, NO_5$). Kennt man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, welche man einer Harnstofflösung von unbekanntem Chlornatriumgehalt bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlags zugesetzt hat, so kennt man damit auch den Chlor-oder Chlornatriumgehalt dieser Lösung. Kennt man umgekehrt den Chlornatriumgehalt der Harnstofflösung, so läfst sich der Quecksilbergehalt der verbrauchten Quecksilberlösung berechnen. — 2) Salpeters. Quecksilberoxyd erzeugt mit gewöhnlichem phosphors. Natron sogleich einen weifsen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von phosphors. Quecksilberoxyd; Sublimatlösung läfst sich dagegen mit dem phosphors. Alkali ohne Trübung mischen. Versetzt man die Flüssigkeit, in welcher sich phosphors. Quecksilberoxyd abgeschieden hat, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, mit Chlornatriumlösung, so löst sich der letztere wieder, indem er sich mit dem Chlornatrium zu Sublimat und phosphors. Natron umsetzt. Ein Aeq. phosphors. Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung ein Aeq. Chlornatrium; aus der Menge des zugesetzten Chlornatriums läfst sich somit der Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung berechnen. — 3) Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung tropfenweise mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd und neutralisirt man von Zeit zu Zeit die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlens. Natron, so erhält man einen flockigen, schneeweifsen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Bei weiterem abwechselndem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlens. Natron tritt ein Punkt ein, bei welchem der Ort, wo ein Tropfen von kohlens. Natron hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch - salpeters. Quecksilberoxyd

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

annimmt. Aller Harnstoff ist dann gefällt; der Niederschlag enthält auf 1 Aeq. Harnstoff 4 Aeq. Quecksilberoxyd. Aus dem Quecksilbergehalt der verbrauchten Lösung läfst sich also der Gehalt einer damit bis zu dem angegebenen Punkt versetzten Harnstofflösung berechnen (1).

I. *Bestimmung des Chlornatriums.* — Das nachstehende Verfahren, welches auf dem S. 690 (unter 1) angegebenen Verhalten beruht, eignet sich besonders für den Harn, da man diesem keinen Harnstoff zuzusetzen braucht; es kann auch, wie sich von selbst versteht, zur Bestimmung des Chlorgehalts einer Salzsoole oder des Meerwassers angewendet werden. Um die zu der Chlornatriumbestimmung nothwendige titrirte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd darzustellen, löst man 1 Th. chemisch reines Quecksilber in 5 Th. Salpetersäure von 1,425 spec. Gew. und verdampft unter häufigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Wasserbad zum Syrup, oder man löst käufliches (blei- und wismuthhaltiges) Quecksilber in heifser verdünnter Salpeter-

(1) Nach Limpricht (in der S. 591 angef. Abhandl.) wird eine wässerige Lösung von Allantoïn durch Sublimatlösung nicht gefällt, durch salpeters. Quecksilberoxyd entsteht aber, selbst bei starker Verdünnung, ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag von der Formel $2\,C_8H_3N_4O_3, 5\,HgO$. Man kann die Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd von der Concentration, wie sie zur Bestimmung des Harnstoffs dient, auf dieselbe Weise auch zur volumetrischen Ermittelung des Allantoïns anwenden. Nach der Zusammensetzung des Niederschlags sind zur Fällung von 100 Milligrm. Allantoïn 172 Milligrm. Quecksilberoxyd erforderlich; 10 CC. der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, welche 772 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten, werden mithin 448 Milligrm. Allantoïn fällen. Um aber einen deutlich gelben Niederschlag auf Zusatz von kohlens. Natron zu erhalten, ist wegen der geringen Löslichkeit des Allantoïns in Wasser ein gröfserer Ueberschufs von Quecksilberoxyd in der Flüssigkeit nöthig, als bei der Bestimmung des Harnstoffs. Nach einigen Versuchen Limpricht's werden durch 10 CC. der Quecksilberlösung 360 bis 365 Milligrm. Allantoïn angezeigt. Bei allantoïnhaltigem Harn, wie z. B. im Kalbsharn, ist demnach die volumetrische Methode der Harnstoffbestimmung mit einem Fehler behaftet, der nach Limpricht's Versuchen mit Menschenharn, dem Allantoïn zugefügt wurde, der Menge des Allantoïns entspricht.

säure bei Ueberschufs an Metall, trennt die Krystallisation von salpeters. Quecksilberoxydul von der die fremden Metalle enthaltenden Mutterlauge, wascht sie zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser, und verwandelt sie sodann durch Erhitzen mit Salpetersäure in Oxydsalz. Die syrupdicke Lösung dieses letzteren wird mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt und, wenn sich nach 24stündigem Stehen basisches Oxydsalz abgeschieden hat, filtrirt. Den Quecksilbergehalt dieser Lösung ermittelt man nun entweder direct durch Titrirung mit einer reinen Chlornatriumlösung von bestimmtem Gehalt, oder man bestimmt das Quecksilberoxyd und verdünnt sodann mit so viel Wasser, dafs 1 CC. der Lösung genau 10 Milligrm. Chlornatrium anzeigt. Man bereitet sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von reinem Chlornatrium und verdünnt 20 CC. derselben mit 298,4 CC. Wasser; da 10 CC. der gesättigten Lösung 3,184 Grm. Chlornatrium enthalten, so entsprechen 10 CC. der verdünnten 0,200 Grm. Chlornatrium. Von dieser verdünnten Lösung versetzt man 10 CC. mit 3 CC. einer Harnstofflösung, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff (in 1 CC. also 4 Milligrm.) enthält, und fügt dieser Mischung aus einer Bürette tropfenweise und unter stetem Umrühren die verdünnte Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds zu. Sobald in der Flüssigkeit die erste deutliche *bleibende* Trübung entsteht, ist die Probe fertig. Die Quecksilberlösung darf nicht zu concentrirt sein und wird am besten so titrirt, dafs 20 CC. derselben 0,200 Grm. Chlornatrium entsprechen. Die Flüssigkeit, in welcher das Chlornatrium bestimmt werden soll, darf weder andere Salze, noch einen Ueberschufs an Harnstoff enthalten, weil die Verbindung des salpeters. Quecksilberoxyds mit Harnstoff sowohl in Salzlösungen, als auch in harnstoffreichen Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in reiner Chlornatriumlösung. Da nun der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man (zum Behuf der Titrirung der Quecksilberlösung) der Chlornatriumlösung zugesetzt hat, und dieser

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Harnstoff dem Quecksilbersalz Salpetersäure entziehen, also eine frühere Trübung veranlassen würde, so fügt man zu den 10 CC. der Normal-Chlornatriumlösung (die mit 3 CC. Harnstofflösung vermischt ist) 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von chlorfreiem schwefels. Natron und titrirt erst damit die Quecksilberlösung. Man hat dann in der Bildung eines gelben Niederschlags von Mineralturpith ein sicheres Zeichen für die vollendete Reaction, sofern derselbe nicht eher entsteht, als bis alles Chlornatrium sich in Sublimat verwandelt hat. Versetzt man eine harnstoffhaltige, chlornatriumfreie Glaubersalzlösung mit salpeters. Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag, welcher Schwefelsäure, Quecksilberoxyd und Harnstoff enthält und der noch unlöslicher ist, als die entsprechende salpetersaure Verbindung. Die Genauigkeit dieser Methode der Chlorbestimmung steht, nach Liebig's Versuchen, der mittelst salpeters. Silberoxyd nicht nach; sie hat vor dieser noch den Vortheil, dafs die Vollendung der Reaction durch Bildung einer Trübung in einer bis dahin klaren Flüssigkeit angezeigt wird.

Zur Bestimmung des Chlornatriums im Harn ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Man versetzt hierzu 2 Vol. des Harns mit 1 Vol. einer Mischung, welche aus 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von salpeters. Baryt und 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser besteht. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, die alkalische Reaction des Filtrats mittelst Salpetersäure hinweggenommen, so dafs nur eine schwach saure Reaction bleibt, und von dieser Flüssigkeit sodann 15 CC. (entsprechend 10 CC. Harn) mit der Quecksilberlösung titrirt, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,010 Grm. Chlornatrium entspricht. Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Harn verursacht der Chlornatriumgehalt einen Fehler, welcher durch vorangehendes Ausfällen des Chlors bei ganz scharfen Analysen beseitigt wird, und es dient für diesen Fall die Chlornatriumbestimmung mittelst

salpeters. Quecksilberoxyds, um genau die Menge der Silberlösung, welche auf die nämliche Menge Chlornatrium titrirt ist, zu kennen, die man dem Harn zur Ausfällung ohne weiteres Tasten zuzusetzen hat.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyds in der Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds, ein Verfahren, welches auf dem S. 691 (unter 2) angegebenen Verhalten beruht, hat man eine normale Chlornatriumlösung nöthig, von welcher 10 CC. 108,52 Milligrm. Chlornatrium, entsprechend 200 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten. Man erhält diese Lösung, wenn man 20 CC. einer gesättigten Chlornatriumlösung mit 566,8 CC. Wasser mischt. Um mit Hülfe dieser Flüssigkeit den Gehalt der salpeters. Quecksilberoxydlösung festzustellen, darf die letztere nicht zu concentrirt sein; sie enthält am besten in 10 CC. nicht mehr als 180 bis 200 Milligrm. Oxyd. Man mischt vorläufig 10 CC. der obigen Chlornatriumlösung mit 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von gewöhnlichem (chlorfreiem) phosphors. Natron, und fügt zu der Mischung die Quecksilberlösung bis zur Entstehung eines beim Umschütteln nicht weiter verschwindenden Niederschlags. Der Zusatz der Lösungen von phosphors. Natron und Chlornatrium mufs rasch auf einander folgen, da das einmal krystallinisch gewordene phosphors. Quecksilberoxyd sich nur schwierig löst. Auch darf die Quecksilberlösung nur so viel freie Säure enthalten, dafs sie nach dem Zusatz von phosphors. Natron nicht mehr sauer reagirt. Bei einem gröfseren Säuregehalt versetzt man die Quecksilberlösung mit einigen Tropfen kohlens. Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und bringt dieses mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung. Angenommen, es seien so 2,4 CC. der Quecksilberlösung verbraucht worden, so verdünnt man nun dieselbe mit dem dreifachen Volum Wasser, versetzt jetzt 10 CC. der so verdünnten Quecksilberlösung mit 4 CC. der Lösung von phosphors. Natron und dann sogleich mit der titrirten Chlornatriumlösung, zuletzt langsam und unter

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

stetem Umschwenken, bis der weifse Niederschlag wieder gelöst ist. Sind hierzu z. B. 12,5 CC. Chlornatriumlösung verbraucht worden, so werden jetzt zur Controle 12,5 CC. Chlornatriumlösung mit 3 bis 4 CC. phosphors. Natron und dann mit der nämlichen Quecksilberlösung versetzt, bis ein bleibender Niederschlag sich einstellt. Waren jetzt z. B. 10,25 CC. Quecksilberlösung nöthig, so entsprechen im Mittel 12,5 CC. Chlornatriumlösung 10,15 CC. Quecksilberlösung (enthaltend 250 Milligrm. Quecksilberoxyd). — Statt des phosphors. Natrons läfst sich auch das pyrophosphors. Natron, das neutrale chroms. Kali und noch andere Salze, welche den Sublimat nicht fällen, anwenden. Ebenso läfst sich dieses Verhalten zur Scheidung mehrerer Metalle vom Quecksilber benutzen. Man versetzt die Lösung der gemischten Metalle mit phosphors. Natron, dann mit überschüssigem Chlornatrium; im Filtrat ist das Quecksilber enthalten.

II. *Bestimmung des Harnstoffs.* Diese Methode beruht, wie S. 691 f. (unter 3) erwähnt, auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpeters. Quecksilberoxyd. Die hierzu erforderliche Quecksilberlösung mufs so titrirt sein, dafs 20 CC. derselben genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. einer Lösung anzuzeigen, welche man sich durch Auflösen von 4 Grm. reinen Harnstoffs in Wasser und Verdünnen auf 200 CC. darstellt. 1 CC. der Quecksilberlösung soll 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen. Die Quecksilberlösung mufs zu diesem Zweck in 10 CC. eine Quantität Quecksilber enthalten, welche hinreicht, um mit 100 Milligrm. Harnstoff die salpeters. Verbindung mit 4 At. Quecksilberoxyd zu bilden, sodann einen kleinen Ueberschufs des Oxyds, der dazu dient, um die vollkommene Fällung des Harnstoffs anzuzeigen, so dafs, nach Hinzufügung des letzten Tropfens der 10 CC. Quecksilberlösung, in einigen Tropfen der Mischung durch kohlens. Natron eine deutliche gelbe Fällung wahrnehmbar ist. Damit auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd eintritt, sind

auf 100 Milligrm. Harnstoff 772 Milligrm. Quecksilberoxyd (theoretisch nur 720 Milligrm.) erforderlich, die in 10 CC. der Quecksilberlösung enthalten sein müssen; jeder Cubikcentimenter enthält dann einen Ueberschufs von 5,2 Milligrm. Oxyd. Zur Bereitung der Quecksilberprobelösung, auf deren richtige Beschaffenheit alle Sorgfalt zu verwenden ist, verwandelt man 100 Grm. reines Quecksilber durch Behandlung mit Salpetersäure und Verdampfen in salpeters. Oxydsalz, dem man so viel Wasser zufügt, dafs das Volum der Lösung 1400 CC. beträgt. 100 CC. dieser Lösung enthalten genau 7,140 Grm. Metall. Hat man eine concentrirte Lösung des Oxydsalzes von unbekanntem Gehalt (wie man sie aus dem leichter rein darzustellenden krystallisirten salpeters. Quecksilberoxydul sich bereiten kann), so mufs dieser Gehalt auf die oben (S. 693) angegebene Weise ermittelt werden. Oder man bestimmt durch eine Wägungsanalyse in einem bestimmten Volum der auf etwa das 10fache verdünnten Lösung den Gehalt an Oxyd durch Fällung mit Aetzkali oder als Schwefelquecksilber. Vor der Anwendung zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn wird die zweckmäfsig nur annäherungsweise auf den richtigen Gehalt verdünnte Quecksilberlösung auf ihre Richtigkeit mit der obigen, in 10 CC. 200 Milligrm. Harnstoff enthaltenden Lösung geprüft. Man verdünnt z. B. 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung mit dem 5- bis 10fachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration. Angenommen, man habe für 10 CC. einer 5fach verdünnten Quecksilberlösung nach Zusatz von phosphors. Natron 18,5 CC. Chlornatriumlösung gebraucht, so beträgt diefs auf 10 CC. der concentrirten Lösung 5 × 18,5 = 92,5 CC. Chlornatriumlösung, während nur 38,5 CC. derselben (entsprechend 772 Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden sollen. Hieraus berechnet sich, dafs 4,16 CC. der concentrirten Lösung 38,5 CC. Chlornatriumlösung entsprechen, und dafs man eine normale Quecksilberlösung (von welcher 10 CC. 38,5 CC. Chlornatriumlösung entsprechen) erhält, wenn

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

man 416 Vol. der concentrirten Lösung mit 584 Vol. Wasser auf 1000 Vol. verdünnt. Man fügt aber die berechnete Wassermenge nicht ganz zu, sondern etwas weniger, und titrirt sodann diese annäherungsweise auf den richtigen Gehalt gebrachte Lösung mit 10 CC. der normalen Harnstofflösung, bis zum Eintreten der gelben Färbung mit kohlens. Natron. Hat man hierzu z. B. 19,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so mischt man je 192,5 CC. derselben mit 7,5 CC. Wasser (zu 200 CC.), und macht sodann eine neue und damit die letzte Probe. Die Lösung ist richtig titrirt und zur Harnstoffbestimmung im Harn tauglich, wenn nach dem Zusatz von 20 CC. die erwähnte gelbe Färbung deutlich auftritt.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn bereitet man sich zuvörderst eine Mischung von 2 Vol. Barytwasser mit 1 Vol. einer Auflösung von salpeters. Baryt, beide kalt gesättigt, und mischt 1 Vol. dieser alkalischen Flüssigkeit mit 2 Vol. Harn (1). Man nimmt hierzu am einfachsten einen kleinen Glascylinder, den man zuerst mit Harn *zweimal* bis zum Ueberfliefsen füllt. Die Oeffnung des Cylinders wird jedesmal mit einer Glasplatte bedeckt, so dafs der Ueberschufs abfliefst; denselben Cylinder füllt man *einmal* in gleicher Weise mit der Barytlösung und giefst seinen Inhalt zu dem Harn in ein Becherglas; bei der Vermischung entsteht ein Niederschlag, den man abfiltrirt. Zu 15 CC. der durchgelaufenen Flüssigkeit (entsprechend 10 CC. Harn) läfst man nun, ohne vorher zu neutralisiren, unter bestän-

(1) Bei Menschen- und Hundeharn ist 1 Vol. der Barytlösung auf 2 Vol. Harn in der Regel genügend, um alle Schwefel- und Phosphorsäure auszufällen, so dafs noch etwas Baryt in der Mischung bleibt. Wenn der Harn alkalisch von kohlens. Alkali ist, was unter Umständen kohlens. Ammoniak, von zersetztem Harnstoff, sein kann, so reicht 1 Vol. Barytlösung auf 2 Vol. Harn meistens nicht hin; es mufs dann mehr genommen werden. Mischt man 3 Vol. Barytlösung mit 4 Vol. Harn, so nimmt man vom Filtrat 17,5 CC. (entsprechend 10 CC. Harn); bei gleichen Vol. Barytlösung und Harn nimmt man zur Probe 20 CC. u. s. f.

digem Umrühren die titrirte Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds fliefsen. Wenn man keine Fällung (keine Verdickung der Flüssigkeit) mehr bemerkt, so bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf ein Uhrglas und läfst von dem Rande des Uhrglases einige Tropfen kohlens. Natron zufliefsen. Behält die Flüssigkeit nach einigen Minuten ihre weifse Farbe, so mufs mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren werden, bis kohlens. Natron bei einer neuen Probe eine deutliche gelbe Färbung hervorbringt. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Harnstoff.

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Das beschriebene Verfahren ist, wenn dasselbe zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn angewendet wird, mit zwei Fehlerquellen behaftet. Die eine ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit, von ihrem Gehalt an Harnstoff. Die Probequecksilberlösung ist auf eine Harnstofflösung titrirt, welche 2 pC. Harnstoff enthält. 15 CC. dieser letzteren bedürfen bis zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 CC. Quecksilberlösung; man erhält 45 CC. Mischung, worin im Ganzen $30 \times 5{,}2 = 156$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd (in jedem Cubikcentimeter 3,47 Milligrm.) enthalten sind. Fügt man zu 15 CC. einer 4 pC. Harnstoff enthaltenden Lösung 60 CC. Quecksilberlösung, so hat man 75 CC. Mischung mit einem Quecksilberoxydüberschufs von 312 Milligrm., in jedem Cubikcentimeter 4,16 Milligrm., also 0,69 Milligrm. mehr, als nöthig, um die gelbe Färbung hervorzubringen. Statt der theoretisch erforderlichen 60 CC. fügt man nun in Wirklichkeit bis zum Auftreten der Färbung nur 59,37 CC. zu, und man begeht somit, bei zunehmendem Harnstoffgehalt, einen Fehler, der die Menge des Harnstoffs verkleinert. Man beseitigt diesen Fehler, wenn man auf 15 CC. Harn für die Anzahl der Cubikcentimeter Quecksilberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung gebraucht, die halbe Anzahl Cubikcentimeter Wasser vor der Probe mit kohlens. Natron zusetzt; verbraucht man z. B. 20 CC. mehr, so setzt man 10 CC. Wasser zu. Aus

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

demselben Grund bedarf man, wenn der Harnstoffgehalt des Harns nur 1 pC. beträgt, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. Quecksilberlösung, sondern 15,3 CC. Zur Correction dieses, den Gehalt vergröfsernden Fehlers zieht man, bei verdünnterem Harn, für je 5 CC. Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten Quecksilberlösung 0,1 CC. ab. Waren z. B. auf 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung erforderlich, so ist der Gehalt, 249 Milligrm., ausgedrückt durch 24,9 CC. Quecksilberlösung. — Die zweite Fehlerquelle ist abhängig von dem Chlornatriumgehalt des Harns; wenn derselbe 1 bis 1½ pC. beträgt, so zeigt sich ein Einflufs auf die Bestimmung des Harnstoffs. 10 CC. einer reinen (20 CC. Quecksilberlösung erfordernden) Harnstofflösung bedürfen nach dem Zusatz von 100 bis 200 Milligrm. Chlornatrium 21½ bis 22½ CC. der Quecksilberlösung, bis die deutliche gelbe Färbung durch kohlens. Natron eintritt. Dasselbe ist der Fall bei dem Harn. Der Versuch zeigt also 15 bis 25 Milligrm. Harnstoff mehr an, als in Wirklichkeit vorhanden ist. Die Ursache liegt in dem S. 690 (unter 1) angeführten Verhalten. Bei einem Harn, der 1 bis 1½ pC. Chlornatrium enthält, kann man ohne Weiteres, um die richtige Zahl der Milligramme Harnstoff in 10 CC. Harn zu erhalten, von der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 2 CC. abziehen, und auch wenn der Chlornatriumgehalt des Harns verschiedener Individuen in gewissen Grenzen wechselt, so sind die erhaltenen Unterschiede im Harnstoffgehalt dennoch richtig und vergleichbar mit einander; nur in der absoluten Quantität ist ein Fehler, welcher uncorrigirt 15 bis 20 Milligrm. auf 10 CC. Harn ausmacht. Handelt es sich um die ganz genaue Bestimmung des Harnstoffs im Harn, so mufs das Chlor entfernt und das Chlornatrium in salpeters. Natron verwandelt werden. Diefs geschieht mittelst einer Auflösung von salpeters. Silberoxyd, die so titrirt ist, dafs jeder Cubikcentimeter 29,01 Milligrm. salpeters. Silberoxyd, entsprechend

10 Milligrm. Chlornatrium, enthält. Man bereitet diese Lösung aus 11,601 Grm. geschmolzenem salpeters. Silberoxyd, die man zu einem Volum von 400 CC. in Wasser löst. Diese Silberlösung correspondirt mit der nach S. 693 bereiteten Quecksilberlösung; beide zeigen bei gleichem Volum gleiche Quantitäten Chlornatrium an. Mittelst der Quecksilberlösung erfährt man in einigen Secunden, wie viel Silberlösung zur Fällung des Chlors aus einem chlornatriumhaltigen Harn erforderlich ist. Hat man z. B. zu 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns (worin 10 CC. Harn) 17,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so vermischt man jetzt 30 CC. desselben Harns mit 35 CC. Silberlösung, filtrirt und verwendet zur Probe stets die Hälfte des Volums der gemischten Flüssigkeit (von den 65 CC. also 32,5 CC., worin 10 CC. Harn). Diese werden jetzt mit der titrirten Quecksilberlösung versetzt und der Harnstoff auf die beschriebene Weise, mit Berücksichtigung der Verdünnung durch die Silberlösung, ermittelt. Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

Um der raschen Umsetzung des Harnstoffs in kohlens. Ammoniak zu begegnen, ist es bei Aufsammlung des Harns von Thieren, die in hölzernen Kasten gehalten werden, nöthig, den Boden derselben zuweilen mit etwas verdünnter Salpetersäure aufzuwaschen, und eben so in das Gefäfs, worin sich der Harn sammelt, einige Tropfen Salpetersäure zu giefsen. Liebig fand, dafs häufig auch fauler Harn, wenn die Zersetzung nicht allzuweit vorgeschritten war, die nämlichen Resultate gab, wie frischer Harn. Wenn hierbei eine Verbindung entsteht, die auf 1 Aeq. Ammoniak 2 Aeq. Quecksilber aufnimmt, so hätte man, da der Harnstoff bei seiner Fäulnifs 2 Aeq. Ammoniak liefert, eine gleiche Menge Quecksilber für zersetzten, wie für unzersetzten Harnstoff nöthig. Wiederholte Versuche zeigten aber, dafs dieses Verhältnifs nicht constant blieb und dafs öfters auch mehr von der Quecksilberlösung verbraucht wurde. Man mufs defshalb bei genauen Versuchen Harnstoff und Ammoniak gesondert bestimmen und letzteres in Harnstoff

Bestimmung von Harnstoff und Chlornatrium, namentlich im Harn.

umrechnen. Eine Portion Harn wird mit Barytlösung gefällt, ein 10 CC. entsprechendes Volum davon im Wasserbade bis zur Vertreibung des Ammoniaks erhitzt und sodann der Harnstoff wie gewöhnlich bestimmt. In einer anderen Portion ermittelt man volumetrisch das Ammoniak, mittelst einer titrirten Schwefelsäure (in 500 CC. 16,333 Grm. SO_3, HO), von welcher jeder Cubikcentimeter 11,32 Milligrm. Ammoniak = 20 Milligrm. Harnstoff entspricht. Die Bestimmung wird schärfer, wenn man von dem mit Baryt versetzten Harn ein bestimmtes Volum der Destillation unterwirft und das übergehende Ammoniak in einem bekannten Volum der titrirten Säure auffängt; mittelst einer alkalischen Probelösung titrirt man sodann den Rest der freien Säure (vgl. auch S. 657 ff.).

Bestimmung des Harnstoffes im Harn.

C. Neubauer (1) beschreibt eine Modification der Millon'schen Harnstoffbestimmung. Diese beruht bekanntlich auf der Zersetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Stickstoff und Wägung der ersteren (2). Neubauer bewirkt nun diese Zersetzung in einem zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure eingerichteten Apparat, und ermittelt den aus Stickstoff und Kohlensäure, die durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet werden, bestehenden Gewichtsverlust. Durch Multiplication des letzteren mit 0,834 erhält man die Menge des Harnstoffs. Neubauer hat sich durch Versuche überzeugt, daſs die extractiven Materien des Harns, Hippursäure, Zucker, so wie die darin enthaltene Harnsäure ohne Einfluſs auf das Resultat sind.

J. W. Draper (3) bestimmt den Harnstoff im Harn aus der Menge von kohlens. Baryt, der sich bildet, wenn man den vom Schleim befreiten Harn in einer Gasentbindungsflasche nach und nach mit rauchender Salpetersäure versetzt und das sich entwickelnde Gas mit Hülfe eines Aspirators durch zwei Barytwasser enthaltende Flaschen treten läſst.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 22. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (3) Phil. Mag. [4] VI, 290; J. pr. Chem. LX, 381.

G. Zimmermann (1) hat eine »exacte Methode der Blutanalyse« beschrieben. P. du Bois-Reymond (2) gab mathematische Darlegungen, dafs der bisher und insbesondere von Vierordt eingeschlagene Weg der Blutanalyse nicht zu richtigen Resultaten führen könne, und Vierordt (3) hat dagegen geantwortet. Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen. Blutanalyse.

Vorschläge zu verbesserten Büretten oder leichterer Herstellung solcher Mefsapparate machten Kersting (4) und Bolley (5); über Mohr's verbesserte Bürette vgl. S. 617. Apparate.

Einen einfachen Apparat zum Auffangen von Gasen über Wasser oder Quecksilber beschrieb W. M. Williams (6); C. Brunner (7) eine Vorrichtung, das Volum von Gasen durch das Gewicht einer durch sie verdrängten Flüssigkeit genau zu bestimmen. Frankland und W. J. Ward (8) veröffentlichten die Construction eines verbesserten Apparats zum Messen von Gasen und zu Gasanalysen.

Als *Colorimeter* beschrieb Alex. Müller (9) eine Vorrichtung, die Intensität der Farbe einer Flüssigkeit zu bestimmen; er mifst die Dicke der Flüssigkeitsschichte, durch welche hindurch die Farbe einer complementär gefärbten Glasscheibe gerade neutralisirt erscheint.

Einen Apparat zum Graduiren cylindrischer Glasgefäfse beschrieb Westhoff (10).

(1) Arch. f. phys. Heilkunde XII, 155. — (2) Zeitschr. f. ration. Medicin, v. Henle u. Pfeufer, neue Folge, IV, 44. — (3) Arch. f. physiol. Heilk. XIII, 299; Zeitschr. f. ration. Med., neue Folge, IV, 401. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 33; Dingl. pol. J. CXXIX, 452. — (5) Aus Schweizer. Gewerbebl. 1852, Nr. 19 u. 20 im polytechn. Centralbl. 1853, 52; Arch. Pharm. [2] LXXIV, 194. — (6) Chem. Soc. Qu. J. VI, 44; Pharm. Centr. 1853, 390. — (7) Arch. ph. nat. XXII, 5; J. pr. Chem. LX, 37. — (8) Chem. Soc. Qu. J. VI, 197; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 82. — (9) J. pr. Chem. LX, 474; Pharm. Centr. 1854, 358; Dingl. pol. J. CXXXII, 132. — (10) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 131; Dingl. pol. J. CXXXII, 185.

Apparate.

Mohr (1) beschrieb eine Vorrichtung, erhitzte Luft als Gebläse bei der Glasblaselampe (in welcher er mit Terpentinöl gesättigten Holzgeist als Brennmaterial wählt) anzuwenden. H. Sainte-Claire Deville (2) beschrieb eine zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen bestimmte Lampe, worin ein dampfförmig zugeführter Kohlenwasserstoff, z. B. Terpentinöldampf, unter starkem Luftzutritt verbrannt wird. Eine Gebläselampe, die mit Gas gespeist wird, beschrieb Heeren (3). Apparate, um organische Analysen mittelst Gas als Heitzmaterial auszuführen, beschrieben Magnus (4) und A. W. Hofmann (5). Berthelot (6) theilte seine Erfahrungen hinsichtlich der Vorrichtungen und Vorsichtsmafsregeln mit, die zu beachten sind, wenn man Körper in verschlossenen Gefäfsen bei erhöhter Temperatur auf einander einwirken lassen will.

Um Schwefelwasserstoffgas ohne Unannehmlichkeit zu entwickeln und bereit zu haben, construirten Fresenius (7) und Mohr (8) besondere Vorrichtungen. Als Material, Salzsäure und verdünnte Salpetersäure aufzubewahren und von einem Ort zum andern zu leiten, kam Gutta-Percha in Anwendung (9); hinsichtlich der Anwendung derselben zum Aufbewahren von Flufssäure vgl. S. 333. Einen Vorlege-Apparat zum Auffangen ätherischer Oele beschrieb Alex. Müller (10). Ueber die Anwendung des Centrifugalapparats zum Abscheiden von Niederschlägen machte Grüneberg (11) Mittheilungen.

(1) Dingl. pol. J. CXXVIII, 191. — (2) Compt. rend. XXXVII, 1003; Pharm. Centr. 1854, 107; Pogg. Ann. XCII, 183 (mit Abbildung), aus Moigno's Cosmos 1854, 329. — (3) Dingl. pol. J. CXXIX, 340. — (4) J. pr. Chem. LX, 32. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 209; Ann. Ch. Pharm. XC, 235; Ann. ch. phys. [3] XL, 223. — (6) J. pharm. [3] XXIII, 351. — (7) J. pr. Chem. LVIII, 177; Dingl. pol. J. CXXVIII, 192; Pharm. J. Trans. XIII, 130. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXV, 129. — (9) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 128 in Pharm. Centr. 1853, 464. — (10) Aus d. polytechn. Centralbl. 1852, 1490 in Arch. Pharm. [2] LXXIV, 195. — (11) J. pr. Chem. LX, 171; vgl. Jahresber. f. 1852, 749.

Regen-, Brunnen-, Quell- und Flufs-wasser.

Boussingault hat mittelst des S. 657 ff. angegebenen Verfahrens den Ammoniakgehalt verschiedener Arten Wasser bestimmt, und für das an verschiedenen Orten und Zeiten gesammelte Flufswasser, Quellwasser und Regenwasser sehr verschiedene Resultate erhalten. Wir können diese hier nicht in allen Einzelheiten wiedergeben, sondern müssen uns darauf beschränken, die allgemeineren Ergebnisse mitzutheilen.

Schon in seinen ersten Untersuchungen (1) fand Boussingault, dafs das Regenwasser im Allgemeinen mehr Ammoniak enthält, als das Flufs- und Quellwasser. Im Mittel aus 47 Bestimmungen mit Regenwasser, das von den letzten Tagen des Mai's bis October 1853 am Liebfrauenberg in den Vogesen gesammelt war, enthielt 1 Liter Regenwasser 0,79 Milligramm Ammoniak (1 Liter Regenwasser zu Paris gesammelt hingegen beträchtlich mehr, bis zu 4 Milligramm). 1 Liter Flufswasser enthielt durchschnittlich 0,17 und 1 Liter Quellwasser durchschnittlich 0,09 Milligramm Ammoniak (die Versuche mit solchem Brunnenwasser sind hier nicht berücksichtigt, welches ohne Zweifel mit faulenden Substanzen verunreinigt war; 1 Liter Brunnenwasser von Paris enthielt bis zu 34 Milligramm Ammoniak). 1 Liter Meerwasser von Dieppe enthielt 0,2 Milligramm Ammoniak; 1 Liter Rheinwasser, bei Lauterburg geschöpft, im Juni 1853 0,49, im October 0,17 Milligramm Ammoniak (bei dem letzteren kleineren Ammoniakgehalt führt doch der Rhein in 24 Stunden 16245 Kilogramm Ammoniak bei Lauterburg vorbei). 1 Liter Wasser von frischgefallenem Schnee enthielt 1,78 Milligramm; 1 Liter Wasser von zu gleicher Zeit gefallenem Schnee, der aber 36 Stunden lang auf Gartenerde gelegen hatte, 10,34 Milligramm Ammoniak.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 257; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 814; XXXVII, 207; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 391; theilweise an den andern S. 657 angef. Orten.

Regen-, Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen (1) fand Boussingault, dafs der Gehalt des Regenwassers an Ammoniak um so kleiner ist, je länger es bereits geregnet hat, und dafs somit bei länger dauerndem Regen der mittlere Gehalt des Wassers an Ammoniak kleiner ist. Stets enthielt auch das zu Ende Eines Regengusses gefallene Wasser weniger Ammoniak, als das im Anfang des folgenden Regengusses fallende, wie kurz auch die Zwischenzeit zwischen den beiden Regengüssen sein mochte. Boussingault erklärt diefs daraus, dafs der gröfste Theil dieses Ammoniaks in der Form von kohlens. Ammoniak enthalten sei, welches dem Boden aus der Luft durch den Regen zugeführt, alsbald nach Beendigung des Regens wieder zu verdunsten beginne. Im Mittel aus den Resultaten, die mit dem Wasser von 77 Regengüssen, Thau- und Nebelniederschlägen am Liebfrauenberg Ende Mai's bis November 1853 erhalten worden waren, enthielt 1 Liter solchen Wassers 0,52 Milligramm Ammoniak (2), immer noch viel mehr, als 1 Liter Flufswasser. Boussingault macht darauf aufmerksam, dafs das aus verdampfendem Flufswasser gebildete Regenwasser nothwendig reicher an Ammoniak sein müsse, da es das zuerst Uebergehende bei der Destillation des Flufswassers ist und die zuerst übergehenden Portionen des Destillats von ammoniakhaltigem Wasser vorzugsweise den Ammoniakgehalt desselben enthalten (vgl. S. 658). Der Thau enthielt verhältnifsmäfsig grofse Mengen Ammoniak, 1 Liter Thauwasser (am Liebfrauenberg gesammelt) in 6 Versuchen 1 bis 6 Milligramm Ammoniak. Der Nebel ergab etwa denselben Reichthum an Ammoniak; einmal sogar (am Liebfrauenberg) war das im Nebel condensirte

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 129; im Ausz. Compt. rend. XXXVII, 798; XXXVIII, 249; Instit. 1853, 401. 415; Pharm. Centr. 1854, 17. 233; J. pr. Chem. LXI, 118. — (2) Bei einem Regengufs zu Paris am 8. Januar 1854 enthielt 1 Liter des zuerst niederfallenden Wassers 5,03, des zuletzt niederfallenden 0,79 Milligrm. Ammoniak, 1 Liter Wasser durchschnittlich 3,08 Milligrm.

Wasser so ammoniakalisch, dafs es geröthetes Lackmuspapier sogleich bläute und in 1 Liter 49,7 Milligramm Ammoniak enthielt (bei einem dichten Nebel zu Paris enthielt das Wasser desselben sogar auf 1 Liter 137,85 Milligramm Ammoniak). Regen-, Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

E. Marchand (1) erinnert, dafs er in den Brunnen-, Quell- und Flufswassern, die in den Arrondissements von Havre und Yvetot benutzt werden, auf 1 Liter Wasser 0,235 bis 1,47 Milligramm Ammoniak gefunden, in 1 Kilogramm Meerwasser von Fécamp 0,57 Milligramm Ammoniak.

Bineau (2) macht darauf aufmerksam, dafs das langsamer fallende Regenwasser mehr Ammoniak aus der Luft absorbire, als das schneller fallende, und dafs die Gröfse dieser Absorption auch von der Temperatur abhängen müsse. Der Ammoniakgehalt auf dem Lande ist kleiner, als der in Städten; der Ammoniakgehalt an Orten in der Umgebung von Lyon zeigte sich vergröfsert, wenn der Wind dorthin von Lyon her kam. Auf dem Lande ist nach Bineau der mittlere Ammoniakgehalt im Sommer etwa doppelt so grofs als im Winter; in Lyon zeigte sich das Regenwasser im Winter hingegen reicher an Ammoniak, als im Sommer.

Barral (3) hat seine Untersuchungen über die im Regenwasser enthaltenen Substanzen (4) fortgesetzt, und jetzt, zur Vermeidung von Fehlerquellen, das Regenwasser auch in Platingefäfsen aufgefangen und destillirt. Er theilt mit, dafs nach der Untersuchung des während des Novembers 1852 auf der Sternwarte zu Paris in Platingefäfsen gesammelten Regenwassers auf 1 Hectare Fläche 1210 Grm. Stickstoff durch den Regen zugeführt wurden, wovon 551 Grm. in Form von Ammoniak und organischer Substanz,

(1) Compt. rend. XXXVII, 468; J. pr. Chem. LX, 314. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 272; Pharm. Centr. 1854, 234. — (3) Compt. rend. XXXVI, 184; Instit. 1853, 35; J. pr. Chem. LVIII, 378; Pharm. Centr. 1853, 124. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 750.

Regen-, Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

659 Grm. in Form von Salpetersäure; nach den Resultaten, welche das in gewöhnlichen (aus oxydirbarem Metall bestehenden) Regenmessern aufgefangene Regenwasser ergab, wurden in jener Zeit derselben Fläche 1366 Grm. Stickstoff zugeführt, wovon 595 Grm. in Form von Ammoniak und organischer Substanz und 771 Grm. in Form von Salpetersäure. — 5,57 Liter Regenwasser hinterliefsen beim Abdestilliren in Platin 183 Milligramm Rückstand, wovon 62 Milligramm in Aether, 12 in 36grädigem Weingeist, 94 in Wasser löslich, 15 unlöslich waren. Das in Wasser Lösliche bestand fast ganz aus schwefels. Kalk, das im 36grädigen Weingeist Lösliche aus Chlornatrium; der gelbe ätherische Auszug hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten kleine Nadeln einer stickstoffhaltigen organischen Substanz; das Unlösliche war Eisenoxyd.

Martin (1) fand in Regenwasser, das am 27. Mai 1853 bei heftigem Südwind zu Marseille gefallen war, für 1 Kilogramm Wasser 0,00429 Grm. Chlor und (nach Boussingault's Methode, vgl. S. 657 ff.) 0,003144 Grm. Ammoniak, aber keine Spur von Jod oder Salpetersäure.

Ueber den Jodgehalt natürlich vorkommenden Wassers vgl. S. 329 f.

Baumert (2) untersuchte die Zusammensetzung der Luft, welche in Regenwasser absorbirt war, das nach mehrstündigem Regnen aufgefangen wurde und 11°,4 warm war; er fand darin (nach Volumprocenten) 64,47 Stickstoff, 33,76 Sauerstoff, 1,77 Kohlensäure (vgl. S. 317). — E. Marchand (3) untersuchte die Veränderungen, welche das Wasser stehender Gewässer unter verschiedenen Umständen, bei Einwirkung oder bei Abschlufs des Lichts und durch den Einflufs der Bildung von Conferven, erleidet, und namentlich die Zusammensetzung der darin absorbirten Luft. Er fand die in Wasser, in welchem sich am Licht s. g. Priestley'sche Materie gebildet hatte, absorbirte Luft

(1) Compt. rend. XXXVII, 487; Instit. 1853, 334; J. pr. Chem. LXI, 62; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLI, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 17. — (3) Compt. rend. XXXVII, 719.

bestehend aus 33,5 Vol. Sauerstoff auf 66,5 Stickstoff, bei weiter vorgeschrittener Fäulnifs des Wassers aus 20 Vol. Sauerstoff auf 80 Vol. Stickstoff. In der Luft, welche in Wasser, das der Luft zugänglich, aber vor Licht geschützt war, bei 12° enthalten war, fand er 32 bis 33 Vol. Sauerstoff auf 68 bis 67 Vol. Stickstoff. **Brunnen-, Quell- und Flufswasser.**

Das Mineralwasser von *Krankenheil* bei Tölz in Oberbaiern untersuchten Fresenius (1) (*A* die Bernhardsquelle, *C* die Johann-Georgenquelle) und Wittstein (2) (*B* die erstere, *D* die letztere Quelle). Fresenius fand darin auch noch Spuren von Brom, Borsäure, Baryt, phosphors. Kalk, Ammoniak; Wittstein Spuren von Brom, Borsäure, phosphors. Kalk. — Wackenroder und E. Reichardt (3) haben einen berichtigenden Nachtrag zu ihrer Untersuchung des Mineralwassers von *Schandau* in Sachsen (4) veröffentlicht; wir geben die von ihnen jetzt mitgetheilten Resultate unter *E*. In der folgenden Tabelle ist der Gehalt an Bestandtheilen für 1000 Th. Wasser durchweg dem Gewicht nach angegeben. **Deutsche.**

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur	7°	?	7°,6	?	—
Spec. Gew.	1,000722	1,000315	1,000643	1,000321	—
Schwefels. Kali	0,009684	0,01170	0,012287	0,01167	0,00431
„ Natron	0,005128	0,01258	0,012326	0,01535	—
„ Kalk	—	—	—	—	0,01087
Chlorkalium	—	—	—	—	} 0,00786
Chlornatrium	0,296608	0,26550	0,234291	0,23712	
Jodnatrium	0,001597	0,00159	0,001555	0,00176	—
2 f. kohlens. Natron	0,334488	0,29442	0,323301	0,38460	—
„ „ Kalk	0,101805	0,11349	0,091506	0,07115	0,24918
„ „ Magnesia	0,029758	0,02763	0,029812	0,02027	0,00832
„ „ Eisenoxydul	0,000249	—	0,000185	—	0,01456
„ „ Manganoxydul	0,000182	—	0,000120	—	—
„ „ Strontian	Spur	0,00060	Spur	Spur	—
„ „ Lithion	Spur	Spur	Spur	0,00234	—
Kiesels. Thonerde	0,002034	—	0,002782	—	—
Kieselerde	0,009818	—	0,009060	—	0,01391
Basisch-kiesels. Natron	—	0,01516	—	0,01752	—
Phosphors. Eisenoxyd	—	0,00043	—	0,00051	—
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur	0,00331
Summe d. festen Bestandth.	0,791346	0,74310	0,717225	0,76229	0,31227
Freie Kohlensäure	0,014210	0,00139	0,019578	0,00130	—
Schwefelwasserstoff	0,001762	0,00187	0,001200	—	—

(Die Citate folgen auf der nächsten Seite.)

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

In 100 Theilen des bei 100° getrockneten ocherigen Absatzes aus dem Mineralwasser von *Schandau* fanden Wackenroder und E. Reichardt:

Eisenoxyd	21,895	Magnesia	Spuren	Schwefelsäure	0,124
Eisenoxydul	2,276	Kupferoxyd	„	Sand u. unlösl. Silic.	63,488
Thonerde	0,495	Bleioxyd	„	Organ. Substanzen	4,404
Manganoxydoxydul	0,099	Arsenige Säure	„	Wasser	5,072
Kalk	1,485	Phosphorsäure	0,717	Summe	100,00

In 100 Theilen des lufttrockenen Ockers der eisenhaltigen Trinkquelle zu *Pyrmont* fand Hugi (5) 5,333 in Säuren Unlösliches, 85,070 kohlens. Eisenoxydul, 0,572 kohlens. Kalk, 0,103 arsenige Säure, 8,922 Wasser.

In dem s. g. *Orber Badesalz*, welches durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge der Soole bereitet wird, fand Bibra (6) 44,008 pC. Chlor, 13,742 Schwefelsäure, 12,424 Kalium, 19,098 Natrium, 3,438 Kalk, 4,359 Magnesia, 0,716 Kieselerde, 0,030 Thonerde und Eisen, Spuren von Jod, Brom, Bor, Lithion, Phosphorsäure und organischer Substanz.

Seyferth (7) untersuchte das Mineralwasser von *Wolkenstein* im Erzgebirg (*A*), Wandesleben (8) das von *Langenbrücken* in Baden (*B*; er fand darin auch Spuren von Mangan, und erhielt aus 80 bad. Mafs Wasser 0,012 Arsen und 0,330 Chlorlithium). Fehling (9) theilte Analysen des Wassers aus dem *Bopserbrunnen* bei *Stuttgart* mit, durch van Groningen (*C*) und Klett (*D*) ausgeführt (bei Regenwetter ist der Gehalt an Salzen kleiner). Net-

(1) J. pr. Chem. LVIII, 156; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LXXV, 301; Pharm. Centr. 1853, 405. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 42. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXV, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 748. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 755. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXIV, 19; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 336. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 179; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 371; Pharm. Centr. 1853, 670. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 373; Pharm. Centr. 1853, 222. — — (8) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 248; Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 353; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 369; Pharm. Centr. 1853, 542. — (9) Württembergische naturwissensch. Jahreshefte, 9. Jahrg. (1853), 125; Pharm. Centr. 1853, 158.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

wald (1) untersuchte das Mineralwasser zu *Hall bei Kremsmünster* in Oesterreich (*E*), wie es sich früher aus mehreren Quellen im dortigen Schachte mischte. Für das Wasser des Schlofsbrunnens zu *Carlsbad* giebt Göttl (2) die unter *F* aufgeführten Bestandtheile (in dem Ocher dieser Quelle giebt er als Bestandtheile auch Kupfer, Zinn, Antimon, Blei, Arsen an; in der Mutterlauge, die nach der Bereitung des Salzes aus dem Wasser bleibt, auch Baryt, Strontian, Chrom, und er vermuthet darin auch Selen). »Das Goldbrünnel« bei Bištran in Böhmen enthält nach Daubrawa (3) die unter *G* aufgeführten Bestandtheile (der Kesselstein des Wassers enthalte auch Spuren von Lithion). Folgende Zusammenstellung giebt die Bestandtheile für 1000 Gewichtstheile Wasser; unter der freien Kohlensäure ist auch die zur Bildung zweifach-saurer Salze nöthige einbegriffen.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Temperatur	31°	8°,5	14°	14°	11°,2	47°,5	7°
Spec. Gew.	1,00258	1,00152	1,00170	1,00178	1,0108	1,00495	?
Chlornatrium	0,00286	0,0109	0,0429	0,0421	14,5887	0,1102	0,00180
Chlorkalium	0,00410	—			0,0065	—	—
Chlorammonium	—	—	—	—	0,0043	—	—
Chlormagnesium	0,00827	—	—	—	0,3414	—	0,00129
Chlorcalcium	0,02764	—	—	—	0,3819	—	0,00422
Jodnatrium	—	—	—	—	0,0079	—	—
Jodmagnesium	—	—	—	—	0,0371	—	—
Brommagnesium	—	—	—	—	0,0674	—	—
Schwefels. Kali	0,17708	0,0201	—	—	—	0,1505	0,00188
„ Natron	—	0,0317	0,0074	0,0061	—	0,1321	0,00124
„ Kalk	—	0,0783	—	—	—	—	—
„ Magnesia	—	—	0,0503	0,0516	—	—	—
Kohlens. Natron	—	—	—	—	—	0,1114	—
„ Kalk	0,01985	0,2774	0,2160	0,2110	0,0626	0,0315	0,09746
„ Magnesia	—	0,0355	0,1270	0,1311	0,0315	0,0039	0,00194
„ Eisenoxydul	0,00685	0,0098	0,0040	0,0034	0,0114	—	—
Thonerde	—	0,0012			—	0,0040	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	0,0003	—
Kieselerde	0,00330	0,0131	0,0146	0,0114	0,0095	0,0056	0,00194
Kiesels. Thonerde	—	—	—	—	0,0038	—	—
Phosphors. Kalk	—	—	—	—	0,0034	—	—
Organische Substanz	0,00055	—	Spur	Spur	0,0026	—	0,01493
Summe d. festen Bestandth.	0,25050	0,4780	0,4622	0,4567	16,5600	0,5495	0,12674
Freie Kohlensäure	0,09555	1,3741	?	?	0,1401	?	0,06880
Schwefelwasserstoff	—	0,0068	—	—	—	—	—

(1) Untersuchung des Mineralwassers zu Hall bei Kremsmünster, Linz 1858. — (2) Oesterreichische Zeitschr. f. Pharmacie, 1858, 253. 266. — (3) Daselbst, 345.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Deutsche.

Ferstl (1) untersuchte die Mineralwasser von *Luhatschowitz* (in Oesterreichisch-Schlesien) und zwar *A* (der folgenden Tabelle) das Wasser des Vincenz-Brunnens, *B* das des Amand-Brunnens, *C* das des Johannisbrunnens, *D* das der Luisenquelle.

Ungarische.

R. v. Hauer (2) untersuchte das Mineralwasser von *Roggendorff* (*E*), und Ragsky (3) das der *Ivandaer Quelle* im Banat (*F*).

In 1000 Theilen Wasser sind enthalten (unter der freien Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige mit einbegriffen) :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Temperatur	8°,4	7°,6	7°,6	9°,2	?	?
Spec. Gew.	1,0068	1,0070	1,0092	1,0125	1,0143	1,0192
Chlorkalium	0,2338	0,2077	0,2790	0,2108	—	—
Chlornatrium	3,0635	3,3533	3,6314	4,3593	0,285	—
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	1,9022
Bromnatrium	0,0333	0,0132	0,0097	0,0116	—	—
Jodnatrium	0,0173	0,0168	0,0222	0,0237	—	—
Fluorcalcium	0,0018	0,0018	0,0010	0,0012	—	—
Phosphors. Thonerde	0,0047	0,0048	0,0041	0,0086	—	—
" Eisenoxyd	—	—	—	—	—	0,0010
Kohlens. Natron	3,0291	4,6404	5,9149	5,6265	—	—
" Lithion	0,0021	0,0019	0,0020	0,0017	—	—
" Magnesia	0,0550	0,0740	0,0718	0,0667	—	0,0272
" Baryt	0,0092	0,0084	0,0065	0,0088	—	—
" Kalk	0,6100	0,6276	0,6347	0,5739	0,034	0,2997
" Strontian	0,0122	0,0150	0,0102	0,0157	—	—
" Eisenoxydul	0,0145	0,0177	0,0123	0,0242	0,008	—
" Manganoxydul	0,0047	0,0048	0,0041	0,0033	—	—
Salpeters. Magnesia	—	—	—	—	—	0,3729
Schwefels. Kalk	—	—	—	—	1,648	3,3848
" Magnesia	—	—	—	—	6,221	—
" Thonerde	—	—	—	—	0,033	—
" Natron	—	—	—	—	3,931	15,2787
" Kali	—	—	—	—	0,018	0,0145
Kieselerde	0,0515	0,0140	0,0540	0,0620	0,021	0,0239
Organische Substanz	—	—	—	—	—	0,1472
Summe d. festen Bestandth.	7,1398	9,0014	10,6579	10,9980	12,194	21,4521
Abdampfrückstand bei 100°	7,1410	9,0030	10,6750	11,1260	?	21,452
Freie Kohlensäure	5,3846	4,4978	4,0857	3,6940	?	?

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 4, 683. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 1, 154. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 4, 700.

C. H. Clarke und H. Medlock (1) untersuchten mehrere Brunnenwasser bei London: das Wasser des tiefen Brunnens zu Westbourne-Park (230 Fufs tief, 15 Fufs in den Kalkstein niedergesenkt; untersucht wurde *A* das aus dem Kalkstein und *B* das aus der darüber liegenden Sandschichte zufliefsende Wasser) und des zu Russel-Square (230 Fufs tief, 100 Fufs in den Kalkstein niedergesenkt; *C*), ferner das Wasser des 235 Fufs tiefen artesischen Brunnens des Hanwell-Irrenhauses (*D*). In 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) sind enthalten (die Menge der festen Bestandtheile ist in Grains, die der freien Kohlensäure in englischen Cubikzollen für 7° angegeben): Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

	A	*B*	*C*	*D*
Kohlens. Kalk	3,3878	3,4978	2,2519	5,1451
„ Magnesia	1,7425	2,1223	0,6908	4,6746
Chlornatrium	17,0205	17,7083	12,8116	9,9072
Schwefels. Natron	5,7733	8,2148	9,4181	2,5980
Kohlens. Natron	5,2200	4,7100	9,7261	3,0642
Schwefels. Kali	21,0949	19,1220	11,6213	20,0590
Kieselerde	0,4712	0,6529	0,8037	0,1817
Eisen, Thonerde u. phosphors. Salze	0,6247	0,3430	0,2663	0,3217
Organische Substanzen	1,0502	0,7191	0,7690	1,8033
Summe d. festen Bestandtheile	56,3851	57,0895	48,3588	47,7548
Abdampfrückstand, direct bestimmt	56,6812	57,1927	47,7511	47,9600
Freie Kohlensäure	25,0370	25,1660	22,0120	25,4348

Planta und Kekulé (2) untersuchten das Schwefelwasser von *Serneus* im Canton Graubünden (Quellentemperatur 9°; spec. Gewicht 1,00073). Sie fanden in 1000 Th. Wasser (die gasförmigen Bestandtheile sind angegeben in Cubikcentimetern für 1000 CC. Wasser bei Normalbarometerstand und der Quellentemperatur): Schweizerische.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VI, 115; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 364; Pharm. Centr. 1854, 59.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Schweizerische.

Kohlens. Kalk	0,2885	Phosphorsäure, Baryt, Strontian, Fluor	Spuren
„ Magnesia	0,1097		
„ Eisenoxydul	0,0003		
„ Natron	0,1026	Jod, Brom, Mangan, Quellsäuren	nicht nachweisbar
Schwefels. Kali	0,0391		
„ Natron	0,0447		
Chlornatrium	0,0018	Wirklich freie Kohlensäure	69cc
Thonerde	0,0012	S. g. freie Kohlensäure	154 „
Kieselerde	0,0077	Schwefelwasserstoff	0,287
Summe dieser Bestandtheile	0,5460		
Abdampfrückstand	0,5380		

Für das Mineralwasser von *Saxon* im Canton Wallis hatte P. Morin früher (1) in 1000 Theilen die unter *A* angegebenen Bestandtheile gefunden, und namentlich bei der Aufsuchung des Jods und des Broms negative Resultate erhalten. Nach späteren Mittheilungen von Pignant, Césati und Claivaz (2) sollte im Gegentheil dieses Mineralwasser stark jodhaltig sein (0,1 Grm. Jod im Liter enthalten), und Rivier und Fellenberg (3) erhielten bei der Bestimmung einzelner Bestandtheile die unter *B* angegebenen Resultate. Morin (4) wiederholte nun seine Untersuchung dieses Mineralwassers; in solchem, das ihm zugeschickt worden war, fand er 0,03 bis 0,15 Grm. Jod (aber kein Brom) auf das Liter Wasser, in solchem, das er selbst geschöpft oder das er selbst hatte schöpfen lassen, hingegen kein Jod; in 1000 Theilen des letzteren Wassers fand er jetzt die unter *C* aufgeführten Bestandtheile. Chatin fand, wie Morin (5) mittheilt, in 1 Liter des Mineralwassers von Saxon nur $^1/_{300}$ Milligramm Jod. Heidepriem und Poselger (6) fanden in verschiedenen Flaschen des ihnen zur Untersuchung zugesendeten Wassers sehr verschiedene Mengen Jod, die übrigen Bestandtheile aber in nahezu constantem Verhältnifs; die Resultate ihrer Versuche sind, für 1000 Th. Wasser, unter *D* angegeben.

(1) Bibliothèque universelle de Génève, 1844, Mai, 139. — (2) Arch. ph. nat. XXI, 192. 205. — (3) Arch. ph. nat. XXI, 59. — (4) Arch. ph. nat. XXII, 52; J. pharm. [3] XXIII, 188; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 488; Pharm. Centr. 1853, 325. — (5) Arch. ph. nat. XXIII, 52. — (6) J. pr. Chem. LVIII, 478; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 324.

Rivier und Fellenberg (1) untersuchten nun an Ort und Stelle in kurzen Intervallen das Mineralwasser auf seinen Jodgehalt, und fanden diesen rasch wechselnd, zwischen 0 und 0,1 Grm. Jod auf das Liter Wasser betragend; in einer in der Nähe der Quelle vorkommenden Felsmasse fanden sie einen bedeutenden Jodgehalt, so dafs aus 1000 Theilen derselben siedendes Wasser bis zu 1,6 Jod aufnahm; sie theilten endlich noch zwei Analysen des, zu verschiedenen Zeiten geschöpften, Mineralwassers von Brauns mit, deren Resultate unter *E* und *F* angegeben sind. Morin (2) hat endlich eine Zusammenstellung der Resultate der verschiedenen Untersuchungen gegeben, und hält es für wahrscheinlich, dafs in der neueren Zeit zu dem früheren jodfreien Mineralwasser eine intermittirende jodhaltige Quelle Zutritt gefunden habe; er fand jetzt in dem Wasser bis zu 0,11 Grm. Jod im Liter. Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Schweizerische.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Kohlensäure	0,037	unbestimmt	0,1480	0,2180	0,2418	0,2533
Chlor	0,005	0,0115	0,0098	0,0154	0,0114	0,0327
Jod	0	0,0902	0	0,148 bis 0,046	0,0658	0,0015
Schwefelsäure	0,258	0,1768	0,1600	0,1740	0,1655	0,1639
Salpetersäure	Spur	—	Spur	—	—	—
Phosphorsäure	Spur	0,0060	Spur	—	Spur	Spur
Kieselerde	0,005	unbestimmt	0,0120	0,0110	—	0,0095
Thonerde		Spur	0,0005	Spur	Spur	Spur
Magnesia	0,125	0,0533	0,0631	0,0598	0,0641	0,0584
Kalk	0,018	0,1590	0,1537	0,1532	0,1495	0,1484
Natron	0,011	unbestimmt	0,0133	0,0501	0,0515	0,0344
Kali	0,017	unbestimmt	0,0179	0,0255	0,0173	0,0275
Eisenoxyd	Spur	Spur	0,0005	Spur	Spur	Spur
Organische Substanz	unbest.	0	0,0880	—	—	—
Summe d. Bestandth.	0,476		0,6668			

Chatin (3) veröffentlichte die Resultate, welche er bei der Untersuchung der Trinkwasser von *Fully* und *Saillon* im Canton Wallis bezüglich des Jodgehalts erhalten, und fand darin eine Unterstützung der Ansicht (4), dafs das

(1) J. pr. Chem. LIX, 303. — (2) Arch. ph. nat. XXIII, 44. — (3) Compt. rend. XXXVI, 652. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 320; f. 1852, 342 f., 753.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Schweizerische.

Auftreten von Kropf und Cretinismus mit dem Gebrauch jodfreien Trinkwassers in Zusammenhange steht. — Bolley (1) hat auf den reichen Jodgehalt eines bei *Birmenstorf* im Canton Aargau spärlich hervorquellenden Mineralwassers aufmerksam gemacht.

Französische.

Limouzin-Lamothe (2) giebt für mehrere Mineralwasser aus dem Dep. des Aveyron, namentlich das von *Andabre* (*A*), von *Prugnes* (*B*) und von *Cayla* (*C* der Princessenquelle, *D* der Magdalenenquelle, *E* der Rosenquelle) folgende Zusammensetzung an (für 1 Liter Wasser die festen Bestandtheile nach Grm., die freie Kohlensäure nach Liter) :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
2 f. kohlens. Natron	1,8288	0,340	—	—	—
" " Kalk	0,2850	0,545	0,271	0,360	0,348
" " Magnesia	0,2345	0,265			
" " Eisenoxydul	0,0652	0,075	0,115	0,135	0,094
Schwefels. Natron	0,6998	0,130	0,146	0,240	0,200
" Kalk	—	unbest.			
Chlornatrium	0,0790	0,085			
Chlorcalcium	0,0150	0,085	0,087	0,090	0,092
Chlormagnesium	0,0150	—			
Quells. Eisen	—	—	0,010	0,015	0,005
Kieselerde	0,0005				
Thonerde		0,035	0,050	0,055	0,050
Organische Substanz	0,0200 *)				
Ammoniaksalz	—	—	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile	3,2428	1,560	0,679	0,895	0,789
Freie Kohlensäure	1l,139	1l,500	0l,895	0l,912	1l,049

*) incl. Verlust.

E. Billot (3) hat hinsichtlich der Zusammensetzung einiger Wasser bei *Besançon* Untersuchungen angestellt, und für 1 Liter Wasser des *Doubs* (*A*), des Quellwassers bei Bregille (*B*) und der Grand' Rue (*C*), die unten angegebenen festen Bestandtheile (in Grm.) gefunden. 1000 Grm. Mineralwasser von *Orezza* in Corsica enthalten nach Poggiale (4) die unter *D* angegebenen Bestandtheile, auch

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 51. — (2) J. chim. méd. [3] IX, 716. 768. — (3) J. chim. méd. [3] IX, 569. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 277.

Spuren von kohlens. Mangan- und Kobaltoxydul, Arsensäure, Fluorcalcium und organischer Substanz. In 1 Liter des Mineralwassers von *Sulzbach* im Elsafs (Quellentemperatur 10°,5; spec. Gew. 1,002105) fand Oppermann (1) die unter *E* angegebenen Bestandtheile (die festen in Grm., die freie Kohlensäure in Cubikcentimetern für 10° ausgedrückt; auch Spuren von Phosphorsäure und Borsäure wurden gefunden, und im Ocker der Quelle Arsen). Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Chlorkalium	—	—	—	0,014	—
Chlornatrium	0,003	0,0030	—		0,134256
Chlorcalcium	0,005	—	—	—	—
Chlormagnesium	—	0,0006	0,0072	—	—
Kohlens. Natron	—	—	—	—	0,650464
" Kalk	0,080	0,3000	0,3100	0,602	0,484750
" Magnesia	0,030	0,0050	0,0086	0,074	0,176749
" Eisenoxydul	—	—	—	0,128	0,023200
" Lithion	—	—	—	Spur	0,004928
Schwefels. Natron	—	—	0,0046	—	0,009293
" Kalk	0,006	0,0080	0,1000	0,021	—
" Kali	—	—	—	—	0,114707
Salpeters. Kalk	—	0,0082	—	—	—
Thonerde	0,002	—	0,0094	0,006	0,006250
Kieselerde	—	0,0350	0,0315	0,004	0,056712
Summe der festen Bestandtheile				0,849	1,661309
Freie Kohlensäure				1248^{cc}	1789^{cc}

Béchamp (2) fand in 1000 Th. des Mineralwassers von *Sulzmatt* (Dep. des Oberrheins):

Kohlensäure	2,99830	Borsäure	0,04493	Magnesia	0,09910
Schwefelsäure	0,08060	Phosphorsäure	0,00890	Kalk	0,16803
Chlorwasserst.	0,04390	Thonerde		Lithion	0,00490
Kieselerde	0,06350	Eisenoxyd		Natron	0,46478
				Kali	0,07989

O. Henry (3) theilte mit, Mazade's Angaben (4) über das Vorkommen seltener Bestandtheile in dem Mineralwasser von *Neyrac* (Dep. d. Ardèche) hinsichtlich des Nickels, Kobalts und Titans mit Bestimmtheit, hinsichtlich des Zirkoniums mit etwas weniger Zuverlässigkeit bestätigt

(1) Aus Mém. Mus. Strasb. 1853, IV, 21 in Jahrb. Min. 1854, 184. — (2) Compt. rend. XXXVI, 495; Instit. 1853, 91. — (3) In der S. 674 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 401. 757.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

gefunden zu haben. Ueber das Wasser der Casernen und Forts in und um *Paris* hat Poggiale (1) Untersuchungen angestellt, Fauré (2) über die stehenden Wasser der Landes in der Gironde.

Italiänische.

Poggiale (3) untersuchte unter den Mineralwassern von *Viterbo* das s. g. Schwefelwasser des Bullicame *(A)*, sowie den daraus abgesetzten Schlamm *(a)*, und die eisenhaltige Quelle *(B)*, sowie den daraus sich abscheidenden Niederschlag *(b)*. In 1000 Theilen Wasser (respect. 100 Theilen des bei 120° getrockneten Absatzes aus dem Wasser) sind enthalten :

	A	*B*
Temperatur	58°	45°
Spec. Gew.	1,00295	1,00290
Freie Kohlensäure .	0,4520	0,248
Schwefelwasserstoff .	0,0097	0,004
Kohlens. Kalk . . .	0,7320	0,778
„ Magnesia .	0,0140	0,009
Schwefels. Kalk . .	1,2440	1,178
„ Magnesia .	0,1470	0,302
Chlorcalcium . . .	0,0290	0,019
Chlormagnesium . .	0,0070	0,008
Jodnatrium	0,0130	0,010
Bromnatrium . . .	Spur	Spur
Kohlens. Eisenoxyd ?	0,0290	0,073
Arsensäure	—	Spur
Thonerde	0,0150	0,018
Kieselerde	—	0,089
Fluorcalcium . . .	Spur	—
Organische Substanz .	0,1980	0,021
Summe dieser Bestandth.	2,8897	2,757

	a	*b*
Schwefel	22,732	—
Schwefels. Kalk .	0,113	3,274
Kohlens. Kalk . .	0,087	70,682
„ Eisenoxydul	0,237	20,693
Chlorcalcium . .	0,006	} 0,403
Chlormagnesium .	—	}
Kieselerde . . .	} 55,768	2,720
Kiesels. Salze . .	}	—
Thonerde . . .	—	1,057
Arsensäure . . .	—	0,140
Organ. Substanzen	21,037	1,031
	100,000	100,000

Schwedische.

Helleday (4) fand in 10000 Theilen des Wassers des s. g. Fahlu-Gesundbrunnens in der Nähe von *Fahlun* aufser freier Kohlensäure (2,75 pC. ?) :

Schwefels. Kali	0,06231	Kohlens. Kalk	0,13329
„ Natron	0,04111	„ Magnesia	0,12862
„ Kalk	0,48011	„ Eisenoxydul	0,03967
Chlornatrium	0,07804	„ Manganoxydul	Spur
Kieselerde	0,12629	Extractivstoff	0,16840
Phosphorsäure	Spur		

(1) J. chim. méd. [3] IX, 150. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 88. — (3) J. chim. méd. [3] IX, 81; J. pharm. [3] XXIII, 114. — (4) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1852, 193 in J. pr. Chem. LX, 56.

Ueber einige Mineralquellen Griechenlands und der Türkei hat Landerer (1) Mittheilungen gemacht. Griechische und Türkische.

In einem Kieselabsatz der heifsen vulkanischen Quellen von Taupo auf Neu-Seeland fand J. W. Mallet (2) für 100 Theile (nach dem Trocknen bei 100°) : Australische.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaCl	HO	Summe
94,20	1,58	0,17	Spur	0,85	3,06	99,86.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 290. — (2) Phil. Mag. [4] V, 285; J. pr. Chem. LIX, 158; Pharm. Centr. 1853, 330.

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Eisen; Gewinnung desselben.

Fairbairn (1) theilte die Resultate von Versuchen mit, welche entschieden dafür sprechen, dafs bei Anwendung des Verfahrens von Calvert (2) der Schwefelgehalt des Gufseisens vermindert und seine Festigkeit vermehrt wird. — Eck (3) veröffentlichte die Resultate, welche auf der Königshütte in Oberschlesien bei Anwendung von gebranntem Kalk (4) als Zuschlag an der Stelle des gewöhnlichen Kalksteins bei dem Betrieb der Coakshohöfen sich ergaben; hiernach betrug im Mittel der an zwei Hohöfen erlangten Ergebnisse bei Anwendung von gebranntem Kalk die Ersparnifs an Coaks 3,1 pC., die Mehrproduction an Roheisen 2,85 pC. Eck erörtert, dafs der durch Anwendung von gebranntem Kalk zu erwartende Vortheil sich auf jeder Hütte verschieden ergeben könne.

A. Müller (5) fand in dem aus vanadinhaltigem Bohnerz von Eschwege (vgl. den Bericht über Mineralogie), welches zur Eisengewinnung auf der im Braunschweig'schen zwischen Alfeld und Einbeck gelegenen Carlshütte dient, dargestellten Roheisen Vanadin, Chrom, Molybdän, Arsen,

(1) Chem. Gaz. 1853, 158; J. pr. Chem. LX, 51. — (2) Jahresber. f. 1852, 761. — (3) Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 434; Dingl. pol. J. CXXX, 349; Pharm. Centr. 1853, 337. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 675; f. 1852, 761. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; J. pr. Chem. LX, 63.

Phosphor, Silicium, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und Kohlenstoff. Das daraus dargestellte Stabeisen ist in der Regel sehr gut und zähe, obgleich es noch Spuren der obigen Körper, namentlich Vanadin enthält, welches letztere die Beschaffenheit des Stabeisens überhaupt eher zu verbessern als zu verschlechtern scheint. In der bei der Stabeisengewinnung gebildeten Frischschlacke, die über 3 pC. Phosphorsäure und 0,7 pC. Arsensäure enthielt, war das Vanadin in viel kleinerer Menge als im Stabeisen enthalten.

Eisen; Gewinnung desselben.

B. Kerl (1) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung einiger oberharzer Hüttenschlacken. Die Rohschlacke von der Silbernaaler Frischhütte bei Clausthal, wo aus abgängig gewordenen Gufssachen durch vereinigtes Klump- und Durchbrechfrischen geschmeidiges Eisen dargestellt wird, scheidet sich nicht selten in grofsen rhombischen Krystallen (Combinationen eines verticalen und eines horizontalen Prismas) aus, vom spec. Gew. 4,2 und nach E. Metzger's Analyse von der Zusammensetzung *A* (die Schlacke ist im Wesentlichen 3 FeO, SiO_3). Ofenrauch vom Gargange des Altenauer Eisenhohofens ergab nach Bodemann's Analyse die Zusammensetzung *B*. Bodemann untersuchte ferner Eisenhohofenschlacken von der Steinrenner Eisenhütte, welche reine Eisensteine zur Darstellung eines gutartigen Holzkohlen-Roheisens für den Frischfeuerbetrieb verschmilzt, welches erfahrungsmäfsig nur bei dem vollkommensten Gargange erfolgt; die untersuchten Schlacken sind *C* eine schwarze Schlacke und *D* eine graue Schlacke vom spitzen Ofengange. Auf demselben Werke setzte sich 1842, als mit der Anwendung von Hohofengasen und dann mit Torfgasen zum Puddeln Versuche angestellt wurden, an den Windleitungsröhren, wo diese mit den Hohofengasen in Berührung kamen, ein Be-

(1) Aus dem polytechn. Centralbl. 1853, 752 in Pharm. Centr. 1853, 558.

Eisen: Gewinnung desselben.

schlag an, für welchen Bodemann die Zusammensetzung *E* fand.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	PbO	ZnO	CaCl	Summe
A	32,4	2,0	—	60,2	0,9	1,0	2,4	—	—	—	98,9
B	26,6	—	48,7 *)	—	—	—	—	10,5	14,2	—	100,0
C	59,4	14,9	—	6,0	19,8	0,1	Spur	—	—	—	100,2
D	58,9	11,3	—	8,8	18,6	0,3	0,3	—	—	—	98,2
E	57,3	1,7	12,5	—	17,7	0,8	1,3	—	1,0	8,2	100,5

*) incl. Erden.

Widtermann (1) stellte chemische Untersuchungen an hinsichtlich der s. g. Frischerei am Schwallboden, wie sie in Oesterreich und häufig auch in Steyermark durchgemacht wird und wo das Roheisen ohne Vorfrischung mit einem Male gar eingeschmolzen wird. Die folgenden Resultate wurden erlangt mit dem Material, wie es auf den k. k. Eisenwerken bei Reichenau, namentlich bei dem Frischfeuer zu Krumbach zu Gebote stand. Das zu verarbeitende Roheisen stammt aus den Hohöfen zu Eisenerz und besteht zum gröfsten Theile aus grofsluckigen Flossen; es ergab in zwei Analysen die Zusammensetzung *A*. Der Schwallboden, aus kleinen Schlackenstücken und dicken Stücken garer Frischschlacken hergestellt, ergab die Zusammensetzung *I*. Die bei garem Gange fallende Frischschlacke ergab die Zusammensetzung *II*, das dabei erlangte Dünneisen die Zusammensetzung *B*, das daraus fertig geschmiedete Stabeisen die Zusammensetzung *C*. Bei übergarem Gange gefallene, schwerschmelzbare und zähflüssige Schlacke ergab die Zusammensetzung *III*. Die bei zu starker Pressung des Windes während des Ausheizens, auch durch vieles Zusetzen von Hammerschlag entstehende rohe Schlacke, welche den Schwallboden auflöst, ergab die Zusammensetzung *IV*, die nach dem Auflösen des Schwallbodens vorhandene Schlacke die Zusammensetzung *V*. — 100 Pfund Roheisen gaben durchschnittlich 87 Pfund Stabeisen und 8,5 Pfund Schlacke.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1853, Nr. 3, 498.

Eisen; Gewinnung desselben.

		Fe	Mn	C	Si	S	P	Ca	Mg	Summe
A	a	94,57	1,06	3,79	0,34	0,02	0,07	0,05	0,02	99,92
	b	94,68	0,98	3,83	0,41	0,02	0,04	0,07	0,01	100,04
B	a	98,96	0,35	0,16	0,03	Spur	Spur	—	—	99,50
	b	98,79	0,50	0,24	0,05	Spur	Spur	—	—	99,58
C	a	99,69	0,23	0,07	Spur	Spur	Spur	—	—	99,99
	b	99,63	0,25	0,04	Spur	Spur	Spur	—	—	99,92

		FeO	SiO_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	Al_2O_3	Summe
I	a	69,28	9,02	5,29	5,83	5,00	2,48	0,75	0,52	0,14	0,12	98,43
	b	69,48	9,86	5,74	5,49	5,05	2,54	0,64	0,57	0,17	0,22	99,76
II	a	68,70	8,08	8,32	5,53	4,42	2,72	0,35	0,42	0,14	0,13	98,81
	b	67,76	8,12	9,13	5,47	4,51	2,65	0,47	0,43	0,11	0,13	98,78
III	a	58,01	17,43	5,54	7,40	7,33	3,61	0,74	0,48	0,15	0,20	100,84
	b	58,34	17,52	5,12	6,92	7,36	3,50	?	?	0,11	0,23	?
IV	a	54,00	11,33	16,18	9,23	6,45	1,24	0,62	0,53	0,29	0,11	99,88
	b	50,53	11,28	20,59	9,44	6,53	1,35	0,57	0,41	0,32	0,20	101,22
V	a	51,45	15,16	16,04	8,54	6,68	1,34	0,63	0,42	0,17	0,18	100,61
	b	51,59	15,19	15,77	8,63	6,70	1,44	0,63	0,40	0,19	0,22	100,76

Stahl.

Zur Bereitung gleichartigen Gufsstahls, so dafs der Kohlegehalt des Products im Voraus berechnet werden kann, schlug E. J. B. Karsten (1) vor, aus reinem Spatheisenstein dargestelltes weifses Roheisen mit Spiegelflächen (dessen Kohlegehalt zu 5,6 pC. angenommen werden kann) und bestes Stabeisen (mit durchschnittlich 0,25 pC. Kohle) zusammenzuschmelzen, und er theilt die Resultate der Versuche mit, welche nach diesem Verfahren angestellt wurden und bei Beachtung der von ihm genau angegebenen Umstände einen zu schneidenden Instrumenten und Feilen gut sich eignenden, aber spröden und nur schwer schweifsbaren Stahl gaben.

Ueber Darstellung von Stahl und Eisen, wo die Entkohlung des Roheisens durch Glühen in Berührung mit einem Metalloxyd, namentlich Zinkoxyd, geschieht, hat Jullien (2) Mittheilungen gemacht.

Verkupferung von Eisen.

Zum Zweck, das Eisen mit Kupfer zu überziehen,

(1) Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 218; Polytechn. Centralbl. 1853, 274; Pharm. Centr. 1853, 209; Chem. Gaz. 1853, 233. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Déc. 1852, 299 in Dingl. pol. J. CXXVII, 276.

Verkupferung von Eisen.

empfiehlt Bucklin (1), die Eisenstücke durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und Reiben mit Sand zu reinigen, zu waschen, in eine Lösung von Salmiak zu bringen, dann sie unmittelbar in geschmolzenes Zink (welches mit trockenem Salmiak bedeckt werden soll) und nach Ueberziehung mit einer Zinkschichte rasch in geschmolzenes Kupfer (welches mit irgend einer unverbrennlichen Substanz überdeckt ist) zu tauchen, bis das Zischen in diesem aufhört, wo sich ein vollständiger und dauerhafter Kupferüberzug auf dem Eisen finde. Durch wiederholtes Eintauchen in die Salmiaklösung, das Zink und das Kupfer lasse sich der Kupferüberzug in gewünschter Dicke hervorbringen. Die Metallstücke sollen dann durch Eintauchen in Salmiaklösung und Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Kupfer.

G. Werther (2) hat erörtert, dafs bei der s. g. Cämentation von Kupferkiesen keineswegs eine Aenderung der Zusammensetzung und Erhöhung des Kupfergehalts im Inneren der Erzstücke ohne Aggregatsveränderung stattfinde, wie diefs angenommen wurde, sondern dafs bei diesem Procefs zuerst vorzugsweise das Schwefeleisen oxydirt werde, das Schwefelkupfer aber schmelze und sich in das Innere der Erzklumpen ziehe.

Bronze.

Bobierre (3) kam bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das zum Beschlag von Schiffen tauglichste Metall (4) zu dem Resultat, gute Bronze sei hierfür, was Dauer und Festigkeit betreffe, dem Kupfer und dem Messing vorzuziehen. Taugliche Bronze enthalte 4,5 bis 5,5 pC. Zinn; solche, die unter 3,5 pC. Zinn enthalte, sei nicht homogen und nutze sich sehr ungleich ab. Zusatz einer kleinen Menge Zink mache die Bronze für diesen Zweck noch geeigneter und lasse das Zinn sich in der Legirung gleichförmiger vertheilen.

(1) Aus d. Mechanic's Magazine, 1853, Nr. 1534 in Dingl. pol. J. CXXVIII, 54. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 321; Dingl. pol. J. CXXVIII, 202. — (3) Compt. rend. XXXVII, 131; Instit. 1853, 261. — (4) Jahresber. f. 1852, 770.

Bronze.

Hawranek (1) untersuchte die Zusammensetzung einiger antiken Bronzen von verschiedenen Fundorten der österreichischen Monarchie : *A* einer celtischen Hacke von Jicinoves, *B* einer solchen von Duba, *C* eines Rings von Stockau, *D* eines gewundenen Stabes von Judenburg.

	S	As	Fe	Sn	Cu	Summe
A	0,17	0,14	0,26	4,70	94,70	99,97
B	0,33	1,39	0,42	5,20	92,40	99,74
C	0,33	—	0,24	11,64	87,10	99,81
D	0,41	—	0,51	6,08	92,51	99,51

Girardin (2) untersuchte mehrere alte Bronzen mit folgenden Resultaten :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*
Kupfer . .	85,9	85,0	78,5	87,2	45,1	69,8	72,0	76,1	71,0	71,9
Zinn . . .	14,1	14,2	21,5	18,8	14,0	20,8	—	22,3	26,0	6,1
Blei . . .	—	—	—	44,0	40,9	9,9	28,0	Spur	—	21,9
Eisen . . .	—	} 0,8	—	Spur	—	—	—	} 1,6	1,2	—
Zink . . .	—		—	—	—	—	—		1,8	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9

A Gallisches Beil, zu Antifer bei Étretat 1842 gefunden. — B Etruskisches Gefäfs. — C Antiker Spiegel, auf dem gallo-römischen Begräbnifsplatz zu Cany 1849 gefunden. — D Schnalle eines Säbelgehenks, 1850 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Envermeu gefunden. — E Ring, ebendaselbst gefunden; enthielt auch Spuren von Antimon. — F Gürtelschnalle, 1851 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Lucy bei Neufchâtel gefunden. — G Schnalle, 1847 auf dem merovingischen Begräbnifsplatz zu Londinières gefunden. — H und I, Zwei Glocken in Rouen aus dem 12. Jahrhundert. — K Eine Klammer aus dem Mauerwerk der Cathedrale zu Rouen aus dem 14. Jahrhunderte.

Ueber Legirungen von Kupfer und Zinn vgl. auch S. 376.

Girardin (3) untersuchte ferner die Zusammensetzung mehrerer antiker Münzen, welche 1847 zu Saint-André-sur-Cailly gefunden worden waren.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Kupfer	81,4	88,8	85,1	84,9	89,5	89,0	88,8
Zink	18,6	—	—	—	—	—	—
Zinn	—	10,3	11,5	10,5	9,6	10,2	8,0
Blei	—	0,9	3,4	4,6	0,9	0,8	3,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

a mit dem Bild der Antonia Augusta, auf der Rückseite mit der Umschrift Titus Claudius Caesar Augustus Imperator. — b mit dem Bild des Augustus Domitianus Consul. — c mit dem Bild des Imperator Caesar Nerva Trajan. Aug. German. — d mit dem Bild des Marcus Antonius Augustus Imperator. — e mit dem Bild des Marcus Aurel. Commod. Augustus. — f mit dem Bild des Alexander Severus. — g mit dem Bild des Philippus Augustus Pater Imperator.

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 273; J. pr. Chem. LX, 443; Pharm. Centr. 1853, 862. — (2) J. pharm. [3] XXIII, 252; J. pr. Chem. LX, 91. — (3) J. pharm. [3] XXIII, 257; J. pr. Chem. LX, 92.

Messing.

Faifst (1) untersuchte mehrere Arten Messing:

	Cu	Zn	Fe	Sn	Summe
a	86,38	13,61	Spur	—	99,99
b	60,66	36,88	0,74	1,35	99,63
c	66,06	31,46	0,88	1,43	99,83

a englisches Gufsmessing, durch schöne Farbe und Schärfe des Gusses ausgezeichnet. — b u. c Uhrenräder.

Nickel. Schlacke vom Nickelschmelzen.

V. Winter (2) untersuchte eine beim Nickelschmelzen auf der Dorotheahütte bei Dillenburg, wo geröstete Nickelerze (Schwefel-, Arsennickel, nickelhaltige Kiese) unter Kalk- und Quarzzuschlag im Krummofen geschmolzen werden, gefallene, ziemlich rasch erkaltete, schwarze krystallinische Schlacke, vom spec. Gew. 3,465, welche beim Behandeln mit Salzsäure in 40,7 pC. löslichen Antheils (von der Zusammensetzung *A*) und 59,3 pC. unlöslichen Antheils (*B*) zerfiel.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CuO	NiO,CoO,MnO	Summe
A	33,85	6,25	42,85	10,38	2,88	1,36	2,40	0,43	0,43	100,83
B	45,72	4,43	17,08	21,36	8,38	1,13	1,02	0,15	0,47	99,74

Gewinnung von Gold und Silber.

A. Parkes (3) liefs sich folgendes Verfahren zur Trennung des Goldes vom Blei mittelst Zink patentiren. Das (durch Schmelzen der goldhaltigen Gebirgsart mit Blei und einem geeigneten Flufsmittel erhaltene) goldhaltige Blei wird auf den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt und mit geschmolzenem Zink (1 pC. für Blei, welches auf 1 Tonne 10 Unzen Gold enthält; mit verhältnifsmäfsig mehr Zink bei gröfserem Goldgehalt des Bleis) versetzt, gut umgerührt, die Mischung wenigstens 1 Stunde lang ruhig gelassen, und dann die obere, aus goldhaltigem Zink bestehende Schichte, sowie sie erstarrt ist, von dem noch flüssigen Blei möglichst vollständig abgehoben. Enthält die abgehobene Legirung viel Blei, so wird dieses abgesaigert; zur Trennung des Zinks vom Gold wird ersteres unter Zusatz von wenig Kohlenpulver in einer thönernen Retorte abdestillirt. — Zum

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 571 in Pharm. Centr. 1853, 482. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 221; J. pr. Chem. LXI, 444; Pharm. Centr. 1853, 668. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, March 1853, 161 in Dingl. pol. J. CXXVIII, 52.

Ausziehen des Golds oder des Silbers aus Erzen erhitzt Parkes das pulverisirte Erz, welches in der Tonne 10 bis 20 Unzen edles Metall enthält, mit 10 bis 20 pC. Blei (oder Zink) nebst 5 pC. Salmiak (oder Chlorzink), manchmal auch mit 1 pC. Kohlenpulver und, im Fall das Silber als Chlorsilber vorhanden ist, mit 1 pC. Brucheisen; die bis zum Schmelzen des Bleis oder Zinks erhitzte Masse wird 5 bis 10 Stunden lang durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt, später die gold- oder silberhaltige Legirung durch Schlämmen gesammelt, und das edle Metall auf irgend eine der bekannten Arten geschieden. Ist das zu verarbeitende Erz schwefelhaltig, so setzt Parkes Zink zu; im anderen Falle zieht er Blei vor.

Gewinnung von Gold und Silber.

Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der zur galvanischen Vergoldung dienenden, Cyangold in Cyankalium gelöst enthaltenden Flüssigkeit empfiehlt Bolley (1), die eingetrocknete Salzmasse mit gleich viel Salmiakpulver gemengt bis zu schwacher Glühhitze zu erhitzen, wo sich Chlorkalium, Chloreisen (wenn Blutlaugensalz angewendet worden) und Chlorgold bilden, welches letztere leicht vollständig zu metallischem Gold, das Chloreisen wenigstens theilweise unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt wird; nach dem Ausziehen des unzersetzten Chloreisens und des Chlorkaliums aus dem Rückstand mittelst Wasser bildet das Gold eine zusammenhängende lockere Masse, das Eisen leichte feine, mechanisch trennbare Flimmerchen. — Dasselbe Verfahren läfst sich bei Versilberungsflüssigkeiten anwenden; man behält neben dem Eisenoxyd (von dem Blutlaugensalz) Chlorsilber, das sich mittelst Ammoniak leicht lösen läfst; metallisches Silber, welches nur in geringer Menge und oft gar nicht entsteht, wird mittelst Salpetersäure ausgezogen.

(1) Schweizerisches Gewerbeblatt, Januar 1853, 8; Pharm. Centr. 1853, 460; Dingl. pol. J. CXXVIII, 301; Chem. Gaz. 1853, 354.

Scheidung des Silbers aus Werkblei.

E. J. B. Karsten (1) hat bezüglich der Entsilberung des silberhaltigen Blei's mittelst Zink (2) mitgetheilt, wie er schon 1842 beobachtet, dafs bei dem Schmelzen von solchem Blei mit Zink das Silber fast vollständig an das Zink übergeht. Die neuerdings gemachte Anwendung dieses Verhaltens veranlafste ihn zu neuen Versuchen, aus deren Resultaten wir — hinsichtlich der von ihm am practischsten gefundenen Vorrichtung zur Ausführung der Entsilberung in dieser Weise auf die Abhandlung selbst verweisend — Folgendes hervorheben. Ein Zusatz von 1½ pC. Zink zum Werkblei scheint ihm Behufs der Entsilberung desselben vollkommen hinreichend; doch ist die Entsilberung bei Operationen im Grofsen, selbst bei Anwendung der Concentrationsarbeit, nicht ganz vollständig zu erreichen. Die Ursache davon liegt in der Rührarbeit, die nicht umgangen werden kann, wo Oxydbildung eintritt und der unmittelbaren Berührung der Blei- und Zinktheilchen hinderlich ist, und namentlich eine schaumartige Masse entsteht, welche Zinkkörner in sich aufnimmt. In dem Schmelzkessel, wie er nach erfolgter Rührarbeit und beendigter Ruhezeit von dem Schaume befreit zum Ablassen des entsilberten Bleies bereit steht, findet sich eine Schichtenreihe von Metallgemischen, welche das Blei und das Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen erhalten; die oberste und silberreichste Schicht enthielt aufser Silber und Zink noch 2 pC. Blei, in den unter der Oberfläche liegenden Schichten nahm der Zink- und damit der Silbergehalt rasch ab, aber selbst in den tiefsten Schichten des Kessels war das Blei noch zinkhaltig (mit ¾ bis 1 pC. Zink). Das bei der Entsilberung des Werkbleies erhaltene Zink enthält stets noch einen Antheil Blei, der hinreichend ist, um das Silber auf dem Teste fein zu brennen, nachdem das Zink aus dem

(1) Karsten u. Dechen's Archiv XXV, 192; Dingl. pol. J. CXXVII, 40. 121; im Ausz. Polytechn. Centralbl. 1853, 157; Pharm. Centr. 1853, 134. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 764.

Metallgemische ausgeschieden ist. Das Zink liefs sich ohne Schwierigkeit abdestilliren, wenn man dazu besonders eingerichtete Muffeln anwendete, die sich von den in den oberschlesischen Zinkhütten gebräuchlichen dadurch unterschieden, dafs sie vorn 4 Zoll hoch vom Boden bis auf eine Stichöffnung von $^3/_4$ Zoll Durchmesser ganz geschlossen waren. — Karsten ist der Ansicht, dafs bei dem geringen Metallverlust bei der Entsilberung der Werke durch Zink noch silberarme Werke, welche die Entsilberungskosten durch die Treib- und Frischarbeit nicht mehr tragen, nach dem ersteren Verfahren mit Vortheil entsilbert werden können, sofern dieses Verfahren bei dem unvermeidlichen geringen Rückhalt des Blei's an Zink überhaupt rathsam erscheint, welcher Rückhalt indessen durch Umschmelzen des Blei's auf dem Treibheerd entfernt werden könne. Scheidung des Silbers aus Werkblei.

Kerl und Wimmer (1) machten Mittheilungen über die Zusammensetzung des Treibmergels, welcher fast auf allen Harzer Silberhütten beim Treiben statt der Asche Eingang gefunden hat. Der auf den Hütten zu Oker und Altenau und der Sophienhütte benutzte Treibmergel (*A*) wird durch Mengen eines kalkigen Mergels mit einem thonigen Mergel oder mit Thonschiefermehl erhalten; der auf der Frankenscharner Hütte benutzte Mergel hat die Zusammensetzung *B*; der auf der Lautenthaler Hütte benutzte Treibmergel (*C*) wird aus kalkigem und thonigem Mergel gemischt. Die ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzungen dieser Treibmergel sind

	A	*B*	*C*
Kieselerde	22,24	21,22	22,24
Thonerde	5,39	6,41	6,76
Eisenoxyd	4,88	4,04	3,54
Kohlens. Kalk	65,65	66,14	66,41
„ Magnesia	1,84	2,22	1,05
	100,00	100,03	100,00

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 544 in Pharm. Centr. 1853, 368.

Gold- und Silberlegirungen.

Levol (1) hat, wie früher für die Legirungen von Silber und Kupfer (2), auch für die Legirungen von Gold und Silber, Gold und Kupfer, Silber und Blei untersucht, in wiefern sie nach dem Schmelzen und Erstarren in einer Kugelform von 50^{mm} Durchmesser der ganzen Masse hindurch dieselbe, oder an verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung zeigen. — Von den Legirungen aus Silber und Gold untersuchte er die den Aequivalentverhältnissen Au_2Ag, $AuAg$, $AuAg_2$, $AuAg_{10}$ entsprechenden, und fand, dafs jede derselben, wenn die Bestandtheile im Schmelzen gehörig gemischt worden waren, nach dem Erstarren in der Form in allen Theilen genau dieselbe Zusammensetzung hatte (3). Dasselbe war für die Legirungen von Gold und Kupfer der Fall, unter welchen Levol die nach den Aequivalentverhältnissen Au_4Cu, Au_3Cu, Au_2Cu, $AuCu$, $AuCu_2$, $AuCu_{10}$ zusammengesetzten untersuchte (die 2 letzteren Legirungen waren nur durch wiederholtes Umgiefsen und sorgfältiges Umrühren der geschmolzenen Masse homogen zu erhalten). Nicht aber war diefs der Fall bei den Legirungen von Silber und Blei, wo, im Vergleich mit dem nach dem angewendeten Mengenverhältnifs der Bestandtheile sich berechnenden Silbergehalt (in Tausendtheilen angegeben), der an verschiedenen Stellen der in der Kugelform erstarrten Masse gefundene sich folgendermafsen ergab :

	berechnet	gefunden *)			
		oben	unten	neben	in d. Mitte
$Ag_{10}Pb$.	912,5	912,5	908,0	911,25	915,25
Ag_6Pb .	862,0	856,5	856,5	851,75	866,0
Ag_5Pb .	839,1	835,5	841,0	838,0	859,0
Ag_2Pb .	675,9	672,5	670,5	678,2	720,0
$AgPb$.	510,5	512,5	513,5	515,25	577,5
$AgPb_2$.	342,8	340,5	340,0	347,9	349,0
$AgPb_3$.	258,0	255,5	268,0	257,5	267,0
$AgPb_4$.	206,8	202,0	201,5	203,4	207,0
$AgPb_{15}$ **) .	65,0	63,25	66,5	66,6	73,5
$AgPb_{20}$.	49,4	46,0	46,0	44,6	46,5
$AgPb_{100}$.	10,3	10,0	10,0	9,9	9,75

*) Oben, unten, neben (für den letzteren Fall im Mittel aus mehreren Versuchen) nahe an der Oberfläche der Metallkugel. — **) Nach ruhigem Abkühlen dieser Legirung in einer U förmigen Glasröhre war sogar der Silbergehalt in der Biegung nur 26,5 Tausendtel, während er am Ende des einen Schenkels auf 101,5, am Ende des andern Schenkels auf 84,0 stieg.

(Die Citate folgen auf der nächsten Seite.)

Gold- und Silberlegirungen.

Die Legirung $Ag_{10}Pb$ ist ziemlich weifs, im Bruche grau, wenig hämmerbar. Die Legirung Ag_6Pb ist platinfarben, im Bruch feinkörnig, und verändert sich an feuchter Luft rasch. Die Legirung Ag_4Pb ist graulich-weifs, im Bruche grau, zieht sich (wie auch die beiden vorhergehenden Legirungen) beim Erstarren stark zusammen, wird an der Luft erhitzt violettblau, und giebt nahe bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt eine blumenkohlartige Masse, in welcher 83,1 pC. Silber, 13,5 Bleioxyd, 2,3 Blei gefunden wurden. Die Legirung Ag_2Pb ist ziemlich ductil, bläulichgrau, wird durch feuchte Luft und Schwefelwasserstoff rasch angegriffen, schmilzt nahe bei Kirschrothglühhitze.

Ueber die ungefähre Zusammensetzung einiger Münzen der Merovinger u. a. gold- oder silberhaltiger Alterthümer machte Girardin (4) Mittheilung.

Verschiedene Legirungen.

Bolley (5) hat die bekannten technisch gebrauchten Metalllegirungen nach Qualität und Quantität der Bestandtheile geordnet zusammengestellt; über die Zusammensetzung verschiedener Arten von weifsem Zapfenlagermetall machte Karmarsch (6) Mittheilungen. Faifst (7) fand in Britanniametall (Blech) von Birmingham

	Sn	Sb	Cu	Fe	Summe
a	90,62	7,81	1,46	Spur	99,89
b	91,53	6,98	1,42	Spur	99,83

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 163; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 449; Pharm. Centr. 1854, 150. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 767. — (3) Bei der Darstellung der Legirung Au_2Ag fand Levol, dafs nach dem Zusatz des Silbers zu dem geschmolzenen Gold, Erhitzen zum Schmelzen des Silbers und Umrühren plötzlich ein heftiges Aufschäumen eintrat, verursacht dadurch, dafs das Silber zuerst oben aufschwamm und geschmolzen Sauerstoff absorbirte, der dann beim Umrühren durch das mit dem Silber sich verbindende Gold ausgetrieben wurde (vgl. Jahresber. f. 1852, 423). — (4) J. pharm. [3] XXIII, 324; J. pr. Chem. LX, 94. — (5) Dingl. pol. J. CXXIX, 438; Pharm. Centr. 1853, 786. — (6) Aus d. Mittheil. des Hannover'schen Gewerbever. 1853, Hft. 3 in Dingl. pol. J. CXXX, 39. — (7) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 571 in Pharm. Centr. 1853, 432.

Verschiedene Legirungen.

Girardin (1) machte Mittheilungen über Legirungen von Blei und Zinn, die sich in alten Gräbern fanden. — Ueber Legirungen des Kupfers mit Zinn und Zink vgl. S. 376 und 724 ff.

Säuren und Salze. Schwefelsäure.

Gautier (2) schlug vor, zur Fabrikation von Schwefelsäure in einem Gemenge von Luft und schwefligs. Gas den Volta'schen Lichtbogen zwischen Platinspitzen durch eine kräftige galvanische Batterie hervorzubringen.

Essigsäure aus Holzessig.

Hinsichtlich seiner Vorschrift zur Darstellung reiner Essigsäure aus Holzessig (3) erläutert Völckel (4), dafs der unreine essigs. Kalk nicht nur scharf auszutrocknen, sondern selbst schwach zu rösten sei, was, da der essigs. Kalk eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung verträgt, ohne Aengstlichkeit ausgeführt werden könne. Er beschreibt aufserdem nochmals das Verfahren zur Darstellung reiner Essigsäure aus Holzessig ausführlich.

Darstellung salpeters. Salze.

Claussen (5) nahm ein Patent auf ein Verfahren, Ammoniak in Salpetersäure umzuwandeln, nach welchem eine freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit durch einen Apparat gehen soll, welcher fein zertheiltes Platin, Kohle, Bimsstein oder andere poröse und den Sauerstoff an sich verdichtende Körper enthält, und die salpetersäurehaltig gewordene Flüssigkeit dann zur Bildung von salpeters. Salzen verwendet werden soll.

Soda.

Soda will Claussen (6) in der Art darstellen, dafs schwefels. Natron durch die Einwirkung alkalischer Erden zersetzt und das frei gewordene Natron durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft in Soda verwandelt werden soll. — W. E. Newton (7) nahm ein Patent darauf, Schwefelnatrium in wässeriger Lösung, die sich in nach Art der

(1) J. pharm. [3] XXIII, 259; J. pr. Chem. LX, 93. — (2) Compt. rend. XXXVII, 177. — (3) Jahresber. f. 1852, 807 f. — (4) In der S. 537 unter (6) angef. Abhandl. — (5) Chem. Gaz. 1853, 20; J. pr. Chem. LVIII, 247. — (6) Chem. Gaz. 1853, 20. — (7) Chem. Gaz. 1853, 359; Dingl. pol. J. CXXX, 210, aus London Journ. of Arts, Sept. 1853, 213.

Woulfe'schen Flaschen zusammengestellten Tonnen befindet, durch Einleiten von Kohlensäure (der aus Feuerungen entweichenden kohlensäurehaltigen Luft, die durch Waschen mit Wasser, dem etwas Kalk zugesetzt, von schwefliger Säure gereinigt werden soll) in kohlens. Natron umzuwandeln; der ausgetriebene Schwefelwasserstoff soll zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden. — T. Greenshields (1) liefs sich ein Verfahren patentiren, Soda mit Anwendung von Gyps statt der Schwefelsäure zu fabriciren. 68 Pfund gebrannter und gepulverter Gyps sollen mit 8 Pfund feinem Kohlenpulver im Flammofen unter stetem Umrühren zu dunklem Rothglühen erhitzt werden; nach Zusatz von 60 Pfund feinkörnigem Kochsalz und gutem Mengen soll bis nahe zum Weifsglühen erhitzt und nach dem Verflüssigen der Masse Coakspulver eingetragen werden, so dafs die Masse den flüssigen Zustand verliert. Es soll erhitzt werden, bis alles Chlor ausgetrieben ist; die dann aus dem Ofen gezogene Masse soll nach dem Erkalten ausgelaugt und der Abdampfrückstand der Auslaugflüssigkeiten (Schwefelnatrium) mit feinem Kohlenpulver und kohlens. Kalk im Flammofen erhitzt werden. Aus dieser Masse soll dann die Soda mit Wasser ausgezogen und das Unlösliche wieder beim Zersetzen von Kochsalz benutzt werden. Soda.

H. Müller (2) hat in einer gröfseren Abhandlung über die Alaunerze der Tertiärformation namentlich die Zusammensetzung der s. g. Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld untersucht. Er gelangte zu dem Resultat, dafs der Schwefel in der Alaunerde theils im freiem Zustand (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Schwefelkies (manchmal schon mit concentrirter Salzsäure, stets mit Chlorwasserstoffgas Schwefelwasserstoff ent- Alaunfabrikation.

(1) Chem. Gaz. 1853, 438; Dingl. pol. J. CXXX, 209, aus London Journ. of Arts, Sept. 1853, 191; J. pr. Chem. LXI, 125. — (2) J. pr. Chem. LIX, 257.

Alaunfabrikation.

wickelnd) enthalten ist. Das Eisen ist nach Müller theils als Schwefelkies, theils als humins. Eisenoxydul in der Alaunerde enthalten. Von den Bornstädter Erzen untersuchte er (nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure) *A* das eigentliche Alaunerz, *B* das s. g. Vitriol-Alaunerz, *C* das s. g. Vitriolerz.

	A	*B*	*C*
Organ. Substanz und Wasser	34,63 *)	45,64	46,93 †)
Kieselerde	33,34	14,02	11,51
Schwefelsäure	0,27	0,67	0,77
Schwefel	2,65	1,87	3,32
Zweifach-Schwefeleisen	2,75	19,27	20,38
Eisenoxydul	2,53	5,22	6,88
Thonerde	18,73	9,65	5,24
Kalk	1,16	0,74	1,75
Magnesia	1,08	1,02	0,92
Kali	1,78	1,14	1,00
Natron	0,19		
Chlor	Spur	0,10	0,15
Mangan	Spur	—	Spur
Summe	99,11	99,34	98,85

*) Bei 120° gingen 6,09 pC. Wasser weg. — †) Bei 120° gingen 13,20 pC. Wasser weg.

In der organischen Substanz des bei 120° getrockneten Alaunerzes fand Müller 65,92 pC. Kohlenstoff und 5,82 pC. Wasserstoff, in der des eben so getrockneten Vitriolerzes 65,44 pC. Kohlenstoff und 5,97 pC. Wasserstoff.

Verhütung von Kesselstein.

Die Beobachtung, dafs ein mit dem an kohlens. Natron reichen Wasser der neuen Quelle zu Ems (1) gespeister Dampfkessel nach längerer Zeit frei von allem Kesselstein blieb, veranlafste Fresenius (2) zu der Vermuthung, die Bildung von Kesselstein bei Verwendung gypshaltigen Wassers möge sich durch einen geeigneten Zusatz von Soda (oder Potasche) verhüten lassen, und weitere Erfahrungen bestätigten dies. Als einfache Probe, ob dem Wasser hinlänglich Soda zugesetzt, giebt Fresenius an, dafs eine, allenfalls filtrirte, Probe des dem Dampfkessel entnommenen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 652. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 65; Dingl. pol. J. CXXVII, 281; Pharm. Centr. 1853, 439; Chem. Gaz. 1853, 332.

Wassers mit Sodalösung klar bleiben, mit Kalkwasser mäfsige Trübung hervorbringen mufs. Der Gyps des Wassers, welcher der eigentliche Kesselsteinbilder ist, wird durch die Soda zerlegt; der entstehende kohlens. Kalk setzt sich als zarter Schlamm ab. Verhütung von Kesselstein.

A. V. Newton (1) empfiehlt zur Verminderung des Kesselsteins und damit etwa gebildeter sich leicht ablösen lasse, das Innere der Kessel mit einer aus 1 Th. Talg, 1 Th. Graphit, $\frac{1}{8}$ Th. Holzkohlenpulver durch Schmelzen des Fetts gemischten und mit Oel oder Gastheer verdünnten Masse heifs zu überziehen.

Jacquelain (2) liefs sich in Frankreich zur Darstellung des chroms. Kali's das Verfahren patentiren, den Chromeisenstein, durch Glühen und Ablöschen in Wasser zerkleinert und dann durch Pochen und Mahlen im befeuchteten Zustand gepulvert, mit 44 pC. kohlens. Kali und 90 pC. Kreide gemengt auf 500° zu erhitzen, die gefrittete Masse in retortenähnlichen Apparaten zu rösten, durch welche von unten erhitzte Luft strömt, nach beendetem Rösten die Masse zu mahlen und das gebildete chroms. Kali durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser auszuziehen, die concentrirte (von etwa vorhandenem chroms. Kalk durch Zusatz von kohlens. Kali befreite) Flüssigkeit zur Bildung von zweifach-chroms. Kali mit Schwefelsäure zu versetzen, von dem ausgeschiedenen schwefels. Kali zu decantiren und krystallisiren zu lassen. — J. Booth (3) nahm für England ein Patent auf das Verfahren, zuerst das im Chromerz enthaltene oxydirte Eisen (durch Glühen des gepulverten Erzes mit $\frac{1}{5}$ Holzkohlenpulver) zu reduciren und mittelst verdünnter Schwefelsäure zur Darstellung von Eisenvitriol auszuziehen, und dann den in der Chroms. Kali.

(1) Aus Newton's Repert. of new Patent-Invent. XLII, 112 in Pharm. Centr. 1853, 351. — (2) Aus Moigno's Cosmos, Décembre 1853, 716 in Dingl. pol. J. CXXXI, 136. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. 1055 f. — (3) Aus London Journ. of Arts, Dec. 1853, 432 in Dingl. pol. J. CXXXI, 137.

Schwefelsäure unlöslichen Rückstand, nach Auswaschen mit Wasser, durch Glühen mit kohlens. Kali (mit oder ohne Zusatz von Salpeter) auf chroms. Kali zu verarbeiten.

Chroms. Bleioxyd. Riot und Dellisse (1) empfehlen zur Darstellung des Chromgelbs, das aus essigs. Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällte und ausgewaschene schwefels. Bleioxyd mit einer warmen Auflösung von einfach-chroms. Kali (auf 75 Th. schwefels. Bleioxyd 25 Th. einfach-chroms. Kali) zu behandeln.

Schwefels. Bleioxyd. Rolle (2) empfahl, das bei der Darstellung der essigs. Thonerde als Nebenproduct abfallende schwefels. Bleioxyd in der Art zu Gute zu machen, dafs man auf das breiartige schwefels. Bleioxyd ein Stück gebrannten Kalk werfe und nun diesen mittelst heifsen Wassers lösche; nur im Augenblick, wo der Kalk zu Hydrat werde, zersetze er das schwefels. Bleioxyd; das abgeschiedene Bleioxyd soll dann durch Schlämmen vom Kalk und Gyps getrennt werden. Nach Tipp (3) tritt eine Zersetzung des schwefels. Bleioxyds durch Kalk erst nach dem Löschen des letzteren bei Erhitzen ein; und zwar könne durch Erhitzen mit schon gebildetem Kalkhydrat das meiste, wenn auch nie alles Bleioxyd aus dem schwefels. Salz abgeschieden werden.

Bleiweifs. Nach Chenot (4) läfst sich Bleiweifs gefahrlos in der Art fabriciren, dafs man schwefels. Bleioxyd (wenn dieses durch Rösten von Bleiglanz bereitet wird, ist jede Verglasung sorgfältig zu vermeiden) mit fein zertheiltem (wie Chenot vorschreibt, schwammförmigem) Eisen oder Zink mengt, das Gemenge in schwach angesäuertes Wasser

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Avril 1853, 196 in Dingl. pol. J. CXXVIII, 195; am letzteren Orte wird erinnert, dafs Liebig schon früher (Magazin d. Pharm. XXXV, 258) dieses Verfahren empfohlen hatte. — (2) Aus d. Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen, 1852, 6. Lief. in Dingl. pol. J. CXXVII, 446. Vgl. Jahresber. f. 1850, 635; f. 1852, 777. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 26. — (4) Compt. rend. XXXVI, 550; J. pr. Chem. LIX, 252; Dingl. pol. J. CXXVIII, 56.

bringt (am besten an einem warmen Ort, wo die Reduction des Blei's rascher, längstens innerhalb 2 Wochen, vor sich geht), das reducirte schwammförmige Blei mittelst mit Schwefelsäure angesäuerten und dann mittelst reinen Wassers auswascht, und es dann locker in 1 bis 2 Centimeter dicken Schichten auf Hürden der feuchten Luft aussetzt, wo es in 2 bis 4 Wochen zu gutem Bleiweifs werde. Bleiweifs.

Eine Untersuchung verschiedener käuflicher Bleiweifssorten theilte F. Hoffmann (1) mit.

Hinsichtlich der Fabrikation von holzessigs. Bleioxyd (braunem Bleizucker) giebt Völckel (2) Folgendes an. Wird Bleioxyd in destillirtem Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so erhält man eine gelbliche, bei dem Erwärmen sich trübende und eine kleine Menge eines schmutzig-braunen Körpers abscheidende, schwach basische Flüssigkeit. Wird dieselbe mittelst etwas Essigsäure schwach angesäuert abgedampft, so krystallisirt nach hinlänglicher Concentration bei dem Erkalten essigs. Bleioxyd in gefärbten kleinen warzenförmigen Krystallen, und die Mutterlauge giebt nach weiterem Verdampfen bei dem Erkalten eine weiche braune Masse als Rückstand; dampft man die saure Bleilösung sogleich bis zum gehörigen Grade der Concentration ab, so erhält man bei dem Erkalten eine gefärbte strahlig-krystallinische Masse, die aber stets weich und schmierig und nicht wohl verkäuflich ist. Wird dagegen die schwach basische Bleilösung stark abgedampft, so erstarrt dieselbe bei dem Erkalten zu einer gelben oder gelbbraunen amorphen Masse, die sich fest und trocken anfühlt, in Wasser bis auf einen sehr geringen Rückstand mit gelblicher Farbe löst, und in sehr vielen Fällen den reinen Bleizucker ersetzen kann; der schwache Ueberschufs an Bleioxyd sei zum Färben und Kattundrucken selbst vortheilhaft. Bleizucker.

(1) Zeitschr. Pharm. 1853, 187. — (2) In der S. 537 unter (6) angef. Abhandl.

Bleizucker. Nicht destillirter, wenn auch farbloser Essig giebt bei der Bleizuckerfabrikation zwar eine erste Krystallisation von farblosem Salz, aber die zweite Krystallisation fällt weniger schön aus, weil die Flüssigkeit bei dem weiteren Abdampfen braune Färbung annimmt. Th. Wichmann (1) empfiehlt, eine solche braune Flüssigkeit mittelst Schwefelblei zu entfärben, nämlich der bis nahe zum Krystallisationspunkt eingedampften und dann etwas abgekühlten Flüssigkeit für je 10 Pfund des darin noch enthaltenen Bleioxyds 1 Pfund mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes Wasser unter Umrühren rasch zuzusetzen, und nach dem Absetzen des Schwefelbleis die nun wasserhelle, etwas freie Essigsäure haltende Flüssigkeit abzugiefsen.

Cyankalium. Blutlaugensalz. Das Verfahren ist beschrieben worden (2), das sich Armengaud 1846 in Frankreich patentiren liefs, mittelst des Stickstoffs der atmosphärischen Luft Cyankalium zu fabriciren, und welches sich von dem bisherigen (3) dadurch unterscheidet, dafs die atmosphärische Luft mit Wasserdampf gemengt angewendet wird, dessen Wasserstoffgehalt die Cyanbildung befördern soll. — Vorschläge zu Verbesserungen in der Fabrikation des Blutlaugensalzes machte W. Watson (4). — A. Reimann (5) fand bei Versuchen, die er unter Fresenius' Leitung anstellte, Liebig's Ansicht bestätigt, dafs in der bei der Blutlaugensalzfabrikation erhaltenen Schmelze noch kein Ferrocyankalium präexistirt, sondern nur Cyankalium, und dafs das Ferrocyankalium sich erst durch Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft auf die Schmelze bildet. Es scheint ihm ferner aus seinen Versuchen hervorzugehen, dafs es hauptsächlich das fein zertheilte amorphe Schwefeleisen ist, wel-

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 6. Lief. in Dingl. pol. J. CXXVIII, 57. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Juin 1853, 315 in Dingl. pol. J. CXXIX, 111; Pharm. J. Trans. XIII, 291. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1056. — (4) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Nov. 1853, 313 in Dingl. pol. J. CXXXI, 44. — (5) J. pr. Chem. LX, 262; Dingl. pol. J. CXXXI, 39

ches die rasche Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocyankalium bewirkt, während das krystallisirte Schwefeleisen (wie es in manchen bei sehr hoher Temperatur erzeugten Schmelzen vorkommt) bedeutend langsamer wirkt. Er hält daher einen Gehalt der Schmelze an Schwefelkalium für günstig zum Zweck der Blutlaugensalzfabrikation, indem dadurch bei Zusatz von Eisenvitriol während des Auslaugens frisch gefälltes Schwefeleisen gebildet wird, welches das Cyankalium der Schmelze vorzugsweise rasch in Ferrocyankalium überführt. Aufserdem betrachtet er eine Temperatur von 70 bis 80° als die günstigste für das Auslaugen der Schmelze, indem dabei die Ammoniakbildung noch sehr gering und die Löslichkeit der Salze doch schon hinlänglich grofs ist. Dafs die Anwesenheit von Aetzkali die Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz begünstigt, scheint ihm unzweifelhaft zu sein. Cyankalium. Blutlaugensalz.

J. C. Zimmermann (1) beschrieb, in welcher Weise er aus gelbem Blutlaugensalz rothes (Ferridcyankalium) fabricirt; sein Verfahren enthält Nichts im Princip Neues.

Calvert (2) machte Mittheilungen über die Seifen und ihre Anwendungen in den Fabriken. Er bespricht, wie sich Seifen von verschiedener Zusammensetzung für verschiedene technische Zwecke am besten eignen, und giebt als Mittelresultat zahlreicher Analysen an, gefunden zu haben (unter Voraussetzung von 30 pC. Wasser in der Seife) : Seife.

	in d. Seife d. Kattundrucker	Seidenfärber	Wollenmanufacturen
Fette Stoffe	64,0	61,9	61,4
Natron	6,0	8,1	8,6
Wasser	30,0	30,0	30,0

Er bespricht weiter, wie Seifen von verschiedenem Alkaligehalt bei einzelnen Färbeprocessen verschiedene Wirkung hervorbringen müssen, und dafs die bei technischen Operationen angewendeten constanten Mengen Seife

(1) Dingl. pol. J. CXXVII, 211. — (2) Aus d. Manchester Guardian, Febr. 12, 1853 in Chem. Gaz. 1853, 115; Dingl. pol. J. CXXVIII, 218.

oft sehr verschiedene Mengen wirksamer Bestandtheile enthalten.

Glasbereitung; Töpferei. Untersuchungen über antike Gläser, alte Thonwaaren, gefärbte Mörtel und Mauerfarben, und ein altes zu Rouen aufgefundenes Wandgemälde theilte Girardin (1) mit.

Urangelb. Patera (2) hat die fabrikmäfsige Darstellung von Urangelb in folgender Weise zu Joachimsthal eingeführt. Die feingepulverten, Uranpecherz enthaltenden Erze werden mit feingepulvertem Kalkstein in Flammöfen geröstet, bis das Uranoxydoxydul vollkommen in Uranoxydkalk verwandelt ist, die Masse dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wo sich das Uranoxyd fast vollständig löst, die grüne Lösung mit wässeriger Soda versetzt, wo zuerst das Uran mit andern Metallen- und Erden gefällt wird, sich aber dann in überschüssiger Soda ziemlich frei von Verunreinigungen wieder löst; aus der Lösung des Uranoxyds in Soda wird durch Zusatz von Schwefelsäure, so lange Aufbrausen erfolgt, die Verbindung $NaO, 2\ U_2O_3 + 6\ HO$ gefällt, welche sich zur Fabrikation gelber Gläser als vorzüglich geeignet erwies.

Emailfarben und Glasuren. Gentele (3) stellte Untersuchungen an über das Verhalten des Chromoxyds zu mehreren anderen Metalloxyden

(1) J. pharm. [3] XXIII, 165; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 89. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 842; J. pr. Chem. LXI, 397; Pharm. Centr. 1854, 236; Dingl. pol. J. CXXXII, 36; Chem. Gaz. 1854, 178; vgl. Jahresber. f. 1849, 274; f. 1852, 779. Zur Darstellung des Uranoxydoxyduls aus dem Uranpecherz empfiehlt C. v. Hauer (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. 3, 557) folgendes Verfahren. Das von der begleitenden Gebirgsart mechanisch möglichst befreite Erz wird fein gepulvert, mit allmälig zugesetzter Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, die Masse mit heifsem Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Das auskrystallisirende salpeters. Uranoxyd wird durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Glühen in Uranoxydoxydul umgewandelt. — (3) Dingl. pol. J. CXXVII, 442.

Emailfarben und Glasuren.

bei hoher Temperatur, und über Darstellung schwarzer Farben auf Steingut und Porcellan. Als schönste und wohlfeilste schwarze Farbe auf Porcellan empfiehlt er die aus Eisenoxyd (Englisch Roth) und 1/4 Chromoxyd (oder 1/3 zweifach-chroms. Kali) durch heftiges Weifsglühen im Windofen dargestellte, oder das im Porcellanofen einem Brande ausgesetzt gewesene Gemenge von 4 Th. Eisenoxyd, 1 1/2 Th. zweifach-chroms. Kali und 2 Th. Kochsalz, wo nach dem Mahlen das Lösliche mit Wasser ausgezogen werden mufs.

Faifst (1) untersuchte mehrere Emailfarben und Glasuren (*a* bis *d* der folgenden Tabelle).

Chamottesteine.

Nach Wackenroder (2) ergab sich die Zusammensetzung der in der Nähe von Halle aus dem dortigen Kaolin angefertigten sehr feuerbeständigen Chamottesteine, wie unter *e* angegeben.

	SiO_3	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	CoO	SnO_2	AsO_3	Glühverlust	Summe
a	18,56	37,61	6,67	—	—	—	—	37,12	—	—	—	99,96
b	20,31	51,09	Spur	26,52	—	—	—	—	—	—	—	97,92
c	43,12	17,21	2,94	Spur	1,48	—	10,43	—	22,11	3,05	—	100,29
d	36,06	43,82	2,67	—	1,87	—	5,24	—	7,64	1,24	—	98,54
e	85,00	—	2,23	11,33	—	Spur	—	—	—	—	1,00	99,56

a schwarzes Pulver zu Ziffern auf Uhrenblättern. — b weifses Pulver, in verdünnter Salzsäure unter schwachem Brausen löslich. — c Analyse des Grunds und d der Glasur zu einem Email auf Uhrentafeln.

Agriculturchemie. Bodenanalysen.

Krocker (3) untersuchte aus der Umgegend von Proskau *A* den Untergrund eines Feldes, welcher aus einem an kohlens. Kalk reichen Letten bestand, während die Ackerkrume rein thonig und je nach der Nähe des Unterbodens mehr oder weniger kalkhaltig war; *B* den Boden eines durch Drainröhren trocken gelegten Feldes, unter welchem eine kalkhaltige Lettenschichte lag. Es ergab die Analyse :

(1) Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1853, Nr. 10 in Dingl. pol. J. CXXVII, 465; Pharm. Centr. 1853, 569. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXV, 27; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 624. — (3) J. pr. Chem. LX, 456; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 355. Bodenanalysen vgl. auch S. 585.

Boden-analysen.

	A (lufttrocken)	
	Wasserverlust bei 100°	5,11
	Glühverlust d. bei 100° getr. Subst.	1,54
In Salzsäure löslich	Kohlens. Kalk	34,05
	„ Magnesia	1,34
	Schwefels. Kalk	0,07
	Eisenoxyd und Thonerde	1,81
	Kieselerde	0,88
	Kali	0,13
	Natron	0,48
	Chlornatrium	0,01
unlöslich	Thon	46,28
	Streusand	6,72
	Staubsand	1,55
		99,97

	B (bei 100° getrock.)	
	Glühverlust	2,86
In Salzsäure löslich	Chlor	Spur
	Schwefelsäure	0,04
	Phosphorsäure	Spur
	Kieselerde	0,01
	Eisenoxyd	0,70
	Thonerde	0,46
	Kalk	0,13
	Magnesia	0,05
	Kali	0,01
	Natron	0,01
unlöslich	Thon, Sand, Kies	96,73
		100,00

Wasser vom Trockenlegen der Felder.

Krocker untersuchte ferner die Drainwasser, die von diesen und andern Feldern abgeflossen waren (1). Er fand in 10000 Theilen Wasser :

	a	b	c	d	e	f
Organische Substanz	0,25	0,24	0,16	0,06	0,63	0,56
Kohlens. Kalk	0,84	0,84	1,27	0,79	0,71	0,84
Schwefels. Kalk	2,08	2,10	1,14	0,17	0,77	0,72
Salpeters. Kalk	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Kohlens. Magnesia	0,70	0,69	0,47	0,27	0,27	0,16
Kohlens. Eisenoxydul	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01
Kali	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06
Natron	0,11	0,15	0,13	0,10	0,05	0,04
Chlornatrium	0,08	0,08	0,07	0,03	0,01	0,01
Kieselerde	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05
Summe der festen Bestandth.	4,21	4,25	3,37	1,53	2,58	2,47

a Drainwasser von dem Boden mit dem Untergrund A, gesammelt 1. April 1853. — b desgleichen, gesammelt 1. Mai 1853, nach einem Regen von 218 Cubikzoll auf den Quadratfufs. — c Drainwasser des vorhergehenden Bodens, gemischt mit dem von einem humosen Thonboden, mit kalkreichem Letten als Untergrund; im October 1853 untersucht. — d Drainwasser von dem Boden B, im October 1853 gesammelt. — Durch die Wasserfurchen von einem schweren Thonboden e Anfang Juni, f Mitte August nach starken Regengüssen abgelaufenes Wasser.

Bei Untersuchung gröfserer Mengen des Wassers liefs sich stets auch Phosphorsäure darin nachweisen. — Unter den Mineralsubstanzen des Bodens werden hiernach von den Drainwassern hauptsächlich kohlens. Kalk, schwefels. Kalk, kohlens. Magnesia und Natronsalze, letztere namentlich aus den tieferen Schichten des Bodens, weggeführt, während die Kalisalze in dem Boden mehr zurückgehalten werden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 786 f.

Absorptionsfähigkeit des Bodens für Dünger.

J. Th. Way (1) theilte die Resultate seiner Untersuchungen über die Absorption der wirksamen Bestandtheile des Düngers durch den Ackerboden mit. Er betrachtet diese Wirksamkeit als hauptsächlich beruhend auf dem Entziehen des Ammoniaks, des Kali's und anderer alkalischer Bestandtheile des Düngers aus ihrer Lösung, und der Bildung von Doppelsalzen aus kiesels. Thonerde mit kiesels. Ammoniak, kiesels. Kali, kiesels. Natron oder kiesels. Kalk. Wasser löse diese Doppelsalze nur sehr wenig, wirke aber doch etwas auf dieselben ein; dem kiesels. Thonerde-Ammoniak entziehe schon reines Wasser, mehr noch kohlensäurehaltiges und kochsalzhaltiges, etwas Ammoniak, und zwar in hinreichender Menge, dafs dieses zur allmäligen Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen dienen könne. Das Wasser, welches auf kiesels. Thonerde-Ammoniak einwirkte, enthalte kiesels. Ammoniak gelöst und bei dem Verdunsten hinterlasse es einen Rückstand von Kieselerde; Way vermuthet, dafs in dieser Weise die Abscheidung von Kieselerde in den Halmen des Getreides vor sich gehen möge. Way hebt weiter das Vermögen des Ackerbodens, namentlich des Thons und hauptsächlich des kiesels. Thonerde-Kalks hervor, Ammoniak zu absorbiren (vgl. S. 705).

Conserviren des Düngers.

Payen hat, unterstützt von Poinsot und Wood, ausgedehnte Untersuchungen über die Wirkungen der erdigen Streu angestellt, inwiefern nämlich erdige Substanzen die Fähigkeit haben, den Stickstoffgehalt des aufsogenen Harns zu fixiren und vor Verminderung bewahren können. Ohne auf die Einzelnheiten dieser Versuchsreihen eingehen zu dürfen, heben wir die allgemeineren Resultate hervor.

In einer ersten Versuchsreihe (2) kam Payen zu

(1) Aus Journal of the R. Agricult. Soc. of England in Pharm. J. Trans. XII, 542; XIII, 32. — (2) Compt. rend. XXXVI, 1017; Dingl. pol. J. CXXX, 148; Pharm. Centr. 1853, 843.

Conserviren des Düngers.

folgenden Schlufsfolgerungen. Gelöschter Kalk, dem Harn in solcher Menge zugemischt dafs eine taigartige Masse entsteht, kann an der Luft während 6 Tagen die gröfste Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns bewahren, und fast die ganze Menge (selbst mehr, als der Thon zu bewahren im Stande ist), wenn die Mischung eine dicke Schichte bildet. Kreide — feucht und in solcher Menge angewendet, dafs eine wenig consistente Mischung entsteht, die der Luft in dünner Schichte dargeboten wird — beschleunigt die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile und den Verlust an denselben um vieles, im Vergleich zu den Wirkungen des Kalks und des Thones; in diesem Zustand, wo sie im Stalle offenbar nachtheilig wirkt, könnte sie auf dem Felde selbst die Fortschritte der Vegetation beschleunigen. Trockene Kreide — wenn in solcher Menge angewendet, dafs eine feste Mischung entsteht, welche eine gewisse Dicke hat — kann die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns bewahren, doch weniger kräftig als der Aetzkalk. Von den drei erdigen Substanzen: Kalk, Kreide, Thon, hat nur der letzte das Vermögen, den gröfsten Theil der in dem Harn enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile zu bewahren, wenn die Mischung in dünner Schichte der Luft ausgesetzt wird.

Als Resultate einer zweiten Versuchsreihe (1) hebt Payen Folgendes hervor. Bei höherer Temperatur, so wie bei längerer Dauer der von selbst eintretenden chemischen Vorgänge zeigte sich die Wirkung der verschiedenen erdigen Substanzen, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns zu bewahren, in derselben Reihe wie bei den ersten Versuchen; nämlich der Aetzkalk nahm in dieser Beziehung den ersten Rang ein, der Thon den zweiten, und bei Anwendung der Kreide ergab sich der gröfste Verlust. Ein Gemenge von 0,9 Thon und 0,1 Kreide erwies sich eben so

(1) Compt. rend. XXXVI, 1107; Dingl. pol. J. CXXX, 224; Pharm. Centr. 1854, 118.

Conserviren des Düngers.

wirksam, als reiner Thon; die Wirksamkeit eines Gemenges von gleichen Theilen Thon und Kreide lag zwischen denen der Bestandtheile. Bei Anwendung geglühten Thons, welcher mit Harn gemengt sehr feucht gehalten wurde, ging in 6 Tagen fast die Hälfte des Stickstoffgehalts verloren; während in einem ähnlichen Gemenge, das in dünner Schichte an der Luft von selbst eintrocknete, sich der Stickstoffgehalt in derselben Zeit fast ganz (bis auf weniger als 1 pC.) unvermindert erhielt. Bei vergleichenden Versuchen mit Stroh zeigte sich stets, dafs bei Anwendung desselben stärkerer Verlust an stickstoffhaltigen Bestandtheilen eintrat, als bei der von Kalk oder Thon unter günstigen Umständen. Payen hält es für wahrscheinlich, dafs in der Landwirthschaft der Verlust an Stickstoff aus dem Harn bei Anwendung von Streustroh im Stall und namentlich in lockeren Haufen an der Luft im Allgemeinen noch weit beträchtlicher sei; er betrachtet es als vortheilhaft, die gewöhnlichen Düngerhaufen fest zu stampfen und die Luft davon möglichst abzuschliefsen. Der Zusatz von 1 Zehntheil gelöschtem Kalk zu dem frischen Harn scheint ihm ein Mittel zu sein, dafs der Harn ohne Verlust an stickstoffhaltiger Substanz eintrocknen könne.

In einer dritten Versuchsreihe (1) untersuchte Payen zunächst den Einflufs der freiwilligen Zersetzung des Harns vor der Anwendung des gelöschten Kalks. Er fand, dafs diese Zersetzung während 34 Tagen, bei einer mittleren Temperatur von 19°, von dem Stickstoffgehalt 70 pC. kann verlieren lassen; Zusatz des eigenthümlichen Harnferments (des weifsen Bodensatzes, der sich aus faulendem Harn ausscheidet) kann diesen Verlust innerhalb 13 Tagen auf 85 pC. steigern. Es ist somit sehr wichtig, dem Harn, welchen man vor dieser Zersetzung bewahren will, den Kalk möglichst bald zuzusetzen, und die Einleitung der

(1) Compt. rend. XXXVII, 98; Dingl. pol. J. CXXX, 297; Pharm. Centr. 1854, 116.

Conservīren des Düngers.

Harngährung durch das eigenthümliche Ferment liefse sich wohl durch Bestreichen der Wandungen der zur Aufnahme des Harns bestimmten Gefäfse mit Aetzkalk verhüten. Zusatz von geringen Mengen (2 pC.) gelöschten Kalks kann zur Erhaltung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Düngers dienen; unter den Umständen, wo dieser Zusatz nach einem Aufschub von 24 Stunden gemacht wurde, ergab sich in Zeit von 8 Tagen ein 4mal kleinerer Verlust, als bei dem Verfahren des Begiefsens. — Reiner Sand scheint eine ziemlich gute Substanz zur Aufnahme des Harns zu sein; ist der Sand mit einigen Procenten Kreide gemengt, so befördert er im Gegentheil den Verlust an stickstoffhaltiger Substanz, so dafs 90 pC. des Stickstoffs verloren gehen können, während der Zusatz von 5 pC. Kalk, selbst bei Anwesenheit von Kreide, den Verlust unter denselben Umständen auf weniger als 5 pC. verringert. Wird der Harn oder frischer Dünger mit kleinen Mengen gelöschten Kalks versetzt, so behalten diese Gemenge die Fähigkeit, die den Pflanzen nützlichen ammoniakalischen Producte zu entwickeln; diese Entwickelung wird allmälig stattfinden, in dem Mafse, als die Feuchtigkeit des Erdreichs und die umgebende Kohlensäure den mit organischen Substanzen verbundenen Kalk in kohlens. Kalk umwandeln, welcher letztere die Zersetzung der organischen Substanzen in hohem Grade begünstigt.

In einer vierten Abhandlung (1) gelangt Payen zu folgenden Resultaten. Die aus Knochen, Torf und Holz bereiteten Kohlenpulver haben die Wirkung, einen Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns zu bewahren, aber eine erhebliche Menge derselben lassen sie in Form ammoniakalischer Ausdünstungen entweichen. Schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Kalk haben in dieser Beziehung eine viel gröfsere, indefs immer noch unvollständige Wirk-

(1) Compt. rend. XXXVII, 473; Dingl. pol. J. CXXX, 381; Pharm. Centr. 1854, 120.

samkeit. Ein Gemenge von Kohlenpulver mit 5 pC. Eisenvitriol vereinigt die günstigsten Bedingungen, als Aufnahmemittel für den Harn ammoniakalische Ausdünstungen zu verhüten und doch das Wasser verdunsten zu lassen. — Auch mit Blut stellte Payen Versuche an. Während das für sich faulende fibrinfreie Blut viel Stickstoff verlor, beugte ein Zusatz von Kalk diesem Verlust vor, und zwar um so besser, je mehr man das Verhältnifs von 2 Grm. Kalk auf je 100 Cubikcentimeter Blut überschritt; Schwefelsäure wirkte in ähnlicher Weise, und der Verlust an Stickstoff wurde dadurch bis auf 1 Tausendtheil vermieden. Aehnlich verhielt es sich bei dem Fibrin. Conserviren des Düngers.

Wir fügen hier noch die Resultate der letzten (1854 veröffentlichten) Untersuchungen Payen's (1) hinzu, welche er, unter Beihülfe von Moussette, über die Wirkung der Schwefelsäure, Oxalsäure, des Rufses von Holz und Steinkohlen, des Kalihydrats und verschiedener Salze auf den Harn und den Dünger überhaupt, was die Verhütung einer Verminderung des Stickstoffgehalts betrifft, ausführte. Die Schwefelsäure schützte (zu 2 Grm. auf 100 Cubikcentimeter Kuhharn angewendet) während langer Zeit (36 Tage bei 18 bis 24°) vollkommen vor Verlust an stickstoffhaltiger Substanz; auch Oxalsäure wirkte sehr kräftig. Kalihydrat verhütete, zu 2 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet, nahezu allen Verlust; bei Anwendung von nur halb so viel Kalihydrat aber entwich die Hälfte des Stickstoffgehalts. Holzrufs, Kohlenrufs, kohlens. Kali schützten nur wenig, Seesalz nur in gröfserer Menge (5 Grm. auf je 100 CC. Harn angewendet) in erheblichem Grade. Alaun (schon zu 1 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet) wirkte sehr kräftig. Doch zeigte sich auch bei diesen neueren Versuchen der Aetzkalk (schon zu 1 Grm. auf 100 CC. Harn angewendet) nahezu eben so wirksam, wie die Schwefelsäure.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 21; Pharm. Centr. 1854, 124.

Conserviren des Düngers.

Ueber das Entweichen von Ammoniak aus dem Dünger, namentlich wenn Mergel zur Aufnahme des Harns und der Excremente angewendet wird, hat auch Brame (1) Mittheilungen gemacht.

Guano.

Girardin (2) untersuchte 13 Arten Guano, die zu Havre auf verschiedenen Schiffen importirt worden waren, und fand die Zusammensetzung derselben so verschieden, wie es die Zahlen der Columnen 1 bis 13 ausweisen (der Ursprung der verschiedenen Guanoarten ist im Allgemeinen nicht genügend festgestellt).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wasser	9,0	20,1	17,2	20,3	11,1	17,5	18,8	12,7	15,0	19,7	21,5	15,3	18,0
Sand und Kieselsteine	1,2	1,2	1,0	1,2	10,4	15,4	4,3	3,7	2,2	2,3	17,7	20,0	16,0
Phosphors. Kalk . .	24,0	24,0	24,5	28,0	25,5	37,0	40,0	18,0	31,8	34,8	35,6	11,5	33,8
Andere unlösl. Salze	2,6	3,0	0,5	2,7	20,7	11,2	5,8	38,2	25,2	23,2	1,1	18,3	12,3
Kali	1,0	2,3	2,9	1,1	2,2	2,2	2,0	0,8	0,6	1,8	2,5	0,7	0,5
Andere lösl. Salze .	5,0	3,0	4,3	0,2	0,9	1,4	11,0	14,3	13,6	8,6	0,3	2,9	8,8
Organ. Substanzen u. Ammoniaksalze . .	57,2	46,4	49,6	46,5	29,2	15,3	18,1	12,3	11,5	9,6	21,8	31,3	10,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Stickstoff in 100 Th. .	11,3	12,2	13,5	14,6	11,3	2,7	4,5	1,8	1,8	1,1	4,8	4,1	1,3
Ammoniak " " " .	4,9	8,2	7,0	4,9	2,3	2,3	1,4	0,2	0,2	0,2	0,8	Spur	Spur

In Guano aus dem südlichen Australien fand Jones (3) 3,5 pC. kohlens. Ammoniak, 11,5 kohlens. Kalk, 20,0 organische Materie, 10,0 Kieselsand, 2,5 schwefels. Natron, 10,0 Chlornatrium, 30,0 phosphors. Kalk, 12,5 Wasser.

Zur Darstellung von »künstlichem Guano« liefs sich Pettitt (4) das Verfahren für England patentiren, 100 Pfund Fische (Breitlinge oder Häringe) in bleiernen Kufen mit 5 Pfund concentrirter Schwefelsäure zu mengen bis taigige Consistenz eingetreten ist (5), und diese Masse durch künstliche Erwärmung auszutrocknen. Später (6) sind Analysen

(1) Compt. rend. XXXVII, 17. — (2) J. pharm. [3] XXIV, 118; Dingl. pol. J. CXXX, 59. — (3) Aus Farmer's Magazine, Febr. 1853, III, 165 in Pharm. Centr. 1853, 351. — (4) Aus London Journ. of Arts, May 1853, 352 in Dingl. pol. J. CXXIX, 159. — (5) Aus der von der thierischen Substanz abgeprefsten sauren Flüssigkeit lasse sich nach dem Abdampfen schwefels. Ammoniak krystallisirt erhalten. — (6) Aus Practical Mechanic's Journ., Nov. 1853, 195 in Dingl. pol. J. CXXXI, 144; Pharm. Centr. 1854, 168.

Guano.

von 3 Sorten des Pettitt'schen Guano's, durch die unten angegebenen Chemiker ausgeführt, bekannt geworden, nach welchen derselbe enthält :

	Wasser	Org. Subst.	Sand u. a.	Phosphors. Erden	Alkalisalze	Summe	Ammoniak
Nr. 1 (Way)	4,9	88,4	1,3	4,1	1,3	100,0	16,8 pC.
Nr. 2 (Thompson)	2,1	72,5	—	23,2	2,2	100,0	12,9 „
Nr. 3 (Thompson)	—	95,0	—	3,5	1,5	100,0	13,6 „

Pflanzenentwickelung.

Violette (1) machte Mittheilungen über die Eigenschaft der Holzkohle, das Keimen von Pflanzen zu begünstigen. Kartoffelkeime, mit Holzkohlenpulver innig gemengt in einem verschlossenen Glase an einem dunkelen warmen Orte den Winter hindurch aufbewahrt, hatten sich alle erhalten und waren beträchtlich gewachsen, während unter denselben Umständen in Torfasche, Holzasche, Gypspulver, gelöschtem Kalk oder getrocknetem Sand aufbewahrte verfault waren.

Ernährung des Sommerraps.

Salm-Horstmar (2) stellte Versuche an über die zur Ernährung der Pflanze des Sommerraps (*Brassica praecox?*) nothwendigen unorganischen Stoffe, zur Vergleichung mit seiner Untersuchung über die Ernährung der Haferpflanze (3) und zur Erforschung, ob Pflanzen aus so verschiedenen Familien, wie der gemeine Hafer und diese Brassica, gleiche oder verschiedenartige unorganische Nahrung bedürfen. Die Resultate dieser Versuche, wie sie Salm-Horstmar selbst zusammenstellt, sind in dem Folgenden enthalten. Die Pflanze des Sommerraps wurde in geglühtem Sand, ohne unorganische und gewisse stickstoffhaltige Zusätze, nur anderthalb Zoll lang und trug eine Blüthe ohne Frucht. Ohne unorganische Zusätze, aber mit einer passenden Stickstoffverbindung in Quarz gezogen, erschien sie als kümmerliches Pflänzchen, das im dritten Blatt abstarb. Ohne Stickstoffverbindung mit folgenden unorganischen Zusätzen : kiesels. Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, basisch-phosphors. Eisenoxyd — trieb die Pflanze in ge-

(1) Compt. rend. XXXVII, 905; Instit. 1853, 431; Pharm. Centr. 1854, 33. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 289; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 421. — (3) Jahresber. f. 1849, 661; f. 1851, 705.

Ernährung des Sommerraps.

glühtem Sande zwei verkrüppelte Blätter und eine mangelhafte Blüthe ohne Frucht. Bei Zusatz folgender unorganischen Substanzen und einer passenden Stickstoffverbindung: Kieselsäure, salpeters. Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, phosphors. Kalk, schwefels. Kalk, Eisenoxyd, Spuren von Natron und Chlor, salpeters. Ammoniak — in geglühtem Sande gezogen, wuchs die Pflanze kräftig, blühte reichlich, trug aber nur eine einzige, ziemlich vollständige Frucht. Als kein Kali, wohl aber die übrigen Bestandtheile der eben angegebenen Mischung zugesetzt wurden, entstand eine 6 Zoll lange schmächtig niederliegende Pflanze mit 2 Blüthen und 2 abnormen Schoten ohne Frucht. Bei Zusatz von Natron an der Stelle des Kali's entstand ein schmächtiges Pflänzchen, welches im zweiten Blatte schon abstarb, so dafs das Natron das Kali hier nicht ersetzen zu können scheint. War kein Kalk zugesetzt, so starb die Pflanze ab, nachdem sich die Cotyledonen gebildet hatten, ohne das erste Blatt zu entwickeln. War die Magnesia weggelassen, so entwickelten sich 5 Blätter und mehrere Blüthenknospen, aber keine Blüthe entfaltete sich. Fehlte der Zusatz von Eisen, so starb die kleine, sehr bleiche Pflanze ab im 4ten Blatt; auch wenn die Phosphorsäure fehlte, starb die sehr schmächtige Pflanze im 4ten Blatte ab. Als die Schwefelsäure fehlte, starb die Pflanze ab, als sie 1 Zoll lang war. Salm-Horstmar betrachtet es hiernach als wahrscheinlich, dafs diese Pflanze Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure, Schwefelsäure zu ihrem gehörigen Gedeihen nöthig habe, dafs sie aber ferner, aufser einer passenden Stickstoffverbindung, auch noch anderer unorganischen Stoffe bedürfe, wenn sie Frucht bringen solle. Einzelne Versuche scheinen ihm darzuthun, dafs die Brassicapflanze andere oder wenigstens einen anderen unorganischen Stoff zur Fruchtbildung gebraucht, als die Haferpflanze; dafs das Chlorkalium nachtheilig auf diese Brassica wirke; dafs Chlornatrium und salpeters. Natron, in sehr geringer Menge zugesetzt, günstig auf diese Pflanze einwirken.

Ueber Pflanzenernährung, die Zusammensetzung verschiedener Pflanzen und ihrer Aschen vgl. den Bericht über Pflanzenchemie, S. 557 ff.

Nahrungsmittel. Fleisch.

Lassaigne (1) theilt folgende Resultate mit, die er bei der Untersuchung von ungesalzenem und gesalzenem Schweinefleisch und Speck erhalten.

100 Theile	enthielten								
Fleisch des Schenkels (mager)	71	Wasser	28,5	org.	Subst.	0,5	NaCl,	KCl	a)
Mit Speck durchwachs. Brust	29	"	70,6	"	"	0,4	"	"	b)
Rückenstück	60	"	39,6	"	"	0,4	"	"	
Ungesalzener Speck . .	10	"	89,7	"	"	0,8	"	"	
Gesalzener Speck . .	8,8	"	83,3	"	"	7,9	NaCl		
Gesalzenes Fleisch . .	56,8	"	28,8	"	"	14,4	"		

a) und b): nebst kohlens. Alkalien.

Thee.

Böcker (2) folgert aus umfassenden, an sich selbst angestellten Versuchsreihen, dafs durch den Theegenufs die Ausscheidung der Kohlensäure durch die Lungen nicht verändert, aber trotz der stärkeren Einfuhr stickstoffreicher Nahrung, trotz stärkerer körperlicher Bewegung die Harnstoffausscheidung merklich vermindert werde; auch die Ausscheidung der Darmfaeces werde durch den Thee vermindert.

Kaffee.

J. Lehmann (3) stellte ausgedehnte Untersuchungen an über die Wirkungen des Kaffeetrinkens, und gelangte zu folgenden Resultaten. Der Genufs des Kaffeeabsuds übe zwei Hauptwirkungen auf den Organismus aus : das Gefäfs- und Nervensystem in gröfsere Thätigkeit zu versetzen, und die Umsetzung der Formbestandtheile bedeutend zu verlangsamen. Erstere Wirkung werde durch die gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des im Kaffee-

(1) J. chim. méd. [3] IX, 155; Dingl. pol. J. CXXVIII, 448. — (2) Archiv d. Vereins f. gemeinschaftl. Arb. zur Förder. d. wissensch. Heilk., herausgeg. von J. Vogel, H. Nasse u. F. W. Beneke, I, 213. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 205. 275; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 104; Pharm. Centr. 1853, 769; Arch. ph. nat. XXV, 29; J. pharm. [3] XXIV, 449.

Kaffee. absud enthaltenen empyreumatischen Oels und des Caffeïns hervorgebracht; letztere Wirkung werde hauptsächlich durch das empyreumatische Oel hervorgebracht und durch das Caffeïn nur dann, wenn es in gröfseren Quantitäten vorhanden sei. Vermehrte Herzthätigkeit, Zittern, Harndrang, Kopfschmerzen, Delirium u. s. w. seien Wirkungen des Caffeïns; vermehrte Function der Schweifsdrüsen und Nieren, beschleunigte Darmbewegung, erhöhte Thätigkeit des Verstandes und damit zusammenhängende Symptome seien Wirkungen des empyreumatischen Oels. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchungen und damit zusammenhängender Betrachtungen müssen wir auch hier auf die Abhandlung selbst verweisen.

Surrogate des Kaffees. Hinsichtlich der Surrogate des Kaffees glaubt Lehmann, dieselben können allerdings durch die bei dem Rösten gebildeten brenzlich-aromatischen Substanzen die Wirkung, den Stoffwechsel zu verlangsamen, ausüben.

Untersuchungen käuflichen Cichorienkaffees, namentlich in Beziehung auf Verfälschungen (in einigen Sorten fand er 50 pC. zugesetzter erdiger Substanzen), theilte Marquis (1) mit.

Zuckerfabrikation. Bobierre (2) verglich die Zusammensetzung der im Thonkieselboden der Umgegend von Nantes gezogenen Runkelrüben mit der anderwärts, namentlich bei Valenciennes, gewachsener Rüben mit folgenden Resultaten :

Art der Rübe	Erntezeit	Trockenrückstand	Wasser	Zucker	Holzfaser, Albumin, Pectin u. a.
Collet rose (Valenciennes)	Ende Septb. 1852	13,40	86,60	7,64	5,76
Collet vert (Valenciennes)	Ende Septb. 1852	14,60	85,40	7,40	7,20
Collet rose (Nantes)	Anfang October	12,80	87,20	8,24	4,56
Collet vert (Nantes)	Anfang October	10,96	89,04	7,24	3,72
Collet vert (Nantes)	November.	14,00	86,00	9,32	4,68
Deutsche gelbe Runkelrübe	November	13,07	86,30	10,05 *)	3,65
Gemeine Runkelrübe	November	11,05	88,05	?	?
Schlesische Zuckerrübe (Nantes)	October 1851	14,00	86,00	5,00	9,00

*) Incl. gelben Farbstoff.

(1) J. pharm. [3] XXIV, 210; Dingl. pol. J. CXXX, 378. — (2) Compt. rend. XXXVI, 31; Pharm. Centr. 1853, 119; Chem. Gaz. 1853, 154

Die verschiedenen Runkelrüben gaben 0,63 bis 0,80 pC. Asche; in der Asche der Rüben von Nantes fand sich nicht mehr Chlor, als in der Asche der Rüben von Valenciennes. Zuckerfabrikation.

Ni c k l è s (1) beschrieb die Gewinnung des Zuckers aus Runkelrübenmelasse mittelst Baryt (2), wie sie von Leplay und Dubrunfaut ausgeübt wird; sie ist auf Rohrzuckermelassen, welche veränderten (unkrystallisirbaren) Zucker enthalten, nicht anwendbar.

Michaelis (3) hat weitere Mittheilungen über sein neues Verfahren (4), den Verlust an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes zu vermeiden, gemacht, ohne indefs damit zum Abschlufs gekommen zu sein.

Ueber die beträchtliche Absorption von Wasser, welche Melasse (selbst in Fässern befindliche) beim Aufbewahren an feuchten Orten zeigen kann, hat W. Ferguson (5) Beobachtungen mitgetheilt. — Zur Entfärbung der Melasse, welche zum Decken des Zuckers dienen soll, empfahl Dumont (6), sie (nach dem Verdünnen mit Wasser) mit $^1/_{1000}$ ihres Gewichts an Galläpfeln zu versetzen, umzurühren und gelinde zu erhitzen, nach einer Viertelstunde (wenn eine herausgenommene Probe sich nach einigen Secunden ruhigen Stehens klärt) zu filtriren, und die gröfstentheils entfärbte Melasse noch durch gekörnte Knochenkohle zu filtriren. Später gab Dumont an, dafs es besser sei, den Syrup vor dem Zusatz der Galläpfel zu erwärmen; er empfahl, zum Klären Eiweifs, und nicht Blut, anzuwenden, um die durch letzteres bewirkte Färbung zu verhüten.

Reiset hat ausgedehnte Untersuchungen über den Werth der Getreidekörner unternommen, deren erster Theil Getreide.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 274; Chem. Gaz. 1853, 385; Dingl. pol. J. CXXXI, 47. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 681 f. — (3) J. pr. Chem. LX, 208; Dingl. pol. J. CXXX, 214. 288. 363. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 816. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VI, 122. — (6) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 128 in Pharm. Centr. 1853, 464.

Getreide. vorliegt (1). Er bestimmte darin das wahre spec. Gewicht, das scheinbare Gewicht von 1 Liter, den Wasser-, Aschen-, Stickstoff- und Klebergehalt verschiedener Arten Waizen, namentlich auch von solchem, welcher in verschiedenen Graden der Reife geerntet war, und von verschiedenen Körnern (von mageren und von dicken) einer und derselben Art Waizen. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, und geben hier nur die allgemeineren Resultate derselben. — Das Gewicht eines bestimmten Volums Waizenkörner hängt ab von dem bei dem Messen desselben befolgten Verfahren (ob dabei z. B. geschüttelt wurde oder nicht), von dem wirklichen spec. Gew. der Körner, ihrer Form und ihrem Gehalt an Feuchtigkeit. Das wahre spec. Gewicht der Waizenkörner, wie dasselbe vermittelst des Volumenometers bestimmt wurde, steht im Allgemeinen nicht zu dem scheinbaren Gewicht (dem eines bestimmten Volums, wo aber der Raum nicht stetig erfüllt wird) in einem constanten Verhältnifs; bei der Vergleichung mehrerer Waizenarten kann es vorkommen, dafs das höchste spec. Gewicht sich bei der Art Waizen zeigt, von welcher 1 Liter am wenigsten wiegt. Am meisten Einflufs auf das scheinbare Gewicht der Waizenkörner scheint die Form der Körner auszuüben; der schwerste Waizen zeigt die gleichartigsten Formen, so dafs die Körner gleichmäfsiger und in gröfserer Anzahl einen bestimmten Raum ausfüllen können. — Der Wassergehalt der untersuchten Waizenarten schwankte zwischen 12 und 19 pC. als äufsersten Grenzen; jede Art Waizen scheint eine gewisse Menge Feuchtigkeit als normale aufnehmen zu können, welche sie unter den gewöhnlichen atmosphärischen Umständen mit einer gewissen Verwandtschaftskraft zurückhält. Bei wiederholter theilweiser

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 22; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 872; Instit. 1853, 171; J. pr. Chem. LIX, 335; Pharm. Centr. 1854, 145; Dingl. pol. J. CXXIX, 298.

Entwässerung zieht sich das Getreidekorn merklich zusammen, sein wahres spec. Gewicht nimmt zu, aber das scheinbare Gewicht von 1 Liter nimmt ab. Indem das Getreidekorn Feuchtigkeit anzieht, schwillt es auf, und das wahre spec. Gewicht und das scheinbare Gewicht von 1 Liter vermindern sich; der durch eine zufällige Absorption von Wasser aufgequollene Waizen nimmt durch Austrocknen nicht wieder sein ursprüngliches Volum an, sein scheinbares Gewicht und sein wahres spec. Gewicht werden und bleiben sehr niedrig. — Der Gehalt an Kleber schwankte zwischen 10,7 und 17,9 pC. Es zeigt sich keine regelmäfsige Beziehung zwischen dem scheinbaren Gewicht der verschiedenen untersuchten Waizenarten und ihrem Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz. Im Allgemeinen scheint der Gehalt des Waizens an Kleber mit dem wahren spec. Gew. zuzunehmen; der s. g. harte und glänzende Waizen ergab höheres spec. Gewicht und gröfseren Gehalt an Kleber, als der weiche Waizen. — Der Aschengehalt der untersuchten Waizenarten schwankte zwischen 1,8 und 2,3 pC., im Allgemeinen findet sich bei derselben Art Waizen die gröfste Menge Asche und der reichlichste Gehalt an Kleber zusammen mit dem höchsten spec. Gewicht vereinigt. Der Preis der verschiedenen Waizenarten steht gar nicht im Verhältnifs zu ihrem Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz; die stickstoffhaltigeren Waizenarten, welche zudem den Boden mehr erschöpfen, stehen doch im Allgemeinen in niedrigerem Preise, weil sie ein weniger schönes Mehl geben. Die Analysen von in verschiedenem Grade der Reife geernteten Waizen ergaben, dafs der Wassergehalt bei zunehmender Reife sich vermindert; auch der Gehalt an Kleber zeigt Schwankungen, die indefs nicht erheblich sind und keine bestimmte Gesetzmäfsigkeit erkennen lassen. — In derselben Art Waizen enthalten die dicken vollständig entwickelten Körner mehr Wasser und weniger Kleber, als die mageren Körner. — Da das scheinbare Gewicht eines bestimmten Volums Waizen nur unbestimmte Anhalts- Getreide.

punkte für die Beurtheilung der Qualität desselben ergiebt, hält es Reiset für wünschenswerth, dafs der Verkauf nach Gewicht, und nicht nach Mafs, durchweg eingeführt werde.

Mehl. Schwerdtfeger (1) machte Mittheilungen über die Prüfung von Getreidemehl, namentlich hinsichtlich der Unterscheidung des Mehls der Cerealien, der Kartoffeln und der Hülsenfrüchte durch mikroscopische Untersuchung der Form der Stärkmehlkörner.

Brod. Payen (2) erstattete der französischen Academie der Wissenschaften einen günstigen Bericht über einen von Carville construirten eigenthümlichen Backofen, welcher mit Steinkohlen und Coaks geheizt wird.

Poggiale (3) untersuchte das in Frankreich, Belgien, Holland, Baden, Preufsen, Frankfurt, Bayern, Württemberg, Spanien, Sardinien und Oesterreich den Soldaten verabreichte Commifsbrod. Er giebt an, das französische Commifsbrod enthalte am meisten stickstoffhaltige Substanz (8,95 pC.), das preufsische am wenigsten (4,85 pC.).

Kleie. Bei dieser Gelegenheit untersuchte Poggiale auch die Zusammensetzung der (Waizen-?) Kleie und den Nahrungswerth derselben, theilt aber die Ansichten über die Gröfse des letzteren (4) durchaus nicht. Mit Kleie gefütterte Thiere verloren beträchtlich an Gewicht. In der Kleie seien nur 44 pC. assimilirbare Bestandtheile neben 56 pC. nicht assimilirbaren enthalten. Für die Zusammensetzung der Kleie giebt Poggiale an : 12,7 pC. Wasser, 1,9 Zucker, 7,7 stickstofffreie lösliche Substanz (Dextrin und Verwandtes), 5,6 stickstoffhaltige lösliche Substanz (Albumin), 3,9 assimilirbare unlösliche stickstoffhaltige Substanz, 3,5

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 4. — (2) Compt. rend. XXXVII, 842; Instit. 1853, 423. Die Beschreibung des Carville'schen Ofens von F. Leblanc vgl. in Dingl. pol. J. CXXXII, 95, aus Bull. de la Soc. d'Encourag., Janvier 1854, 43. — (3) Compt. rend. XXXVII, 171; J. pharm. [3] XXIV, 198; J. chim. méd. [3] IX, 529; Dingl. pol. J. CXXIX, 376; J. pr. Chem. LX, 284; Pharm. Centr. 1853, 615. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 699; f. 1850, 673.

nicht assimilirbare stickstoffhaltige Substanz, 2,9 Fett, 21,7 Stärkmehl, 34,6 Holzfaser, 5,5 Salze. Kleie.

Mouriès (1) ist der Ansicht, dafs die Waizenkleie, obgleich reich an Stickstoff, doch nur in sehr geringem Grade direct ernährend wirke; dagegen schreibt er ihr ein bedeutendes Assimilirvermögen zu, auf welchem ihre guten Wirkungen hinsichtlich der Ernährung beruhen. — Wie aus dem über Mouriès' Untersuchungen der französischen Academie der Wissenschaften von Chevreul (2) erstatteten Berichte hervorgeht, sucht Mouriès die Wirkung der Kleie vorzugsweise darin, dafs in derselben ein mit grofser Fähigkeit, Stärkmehl in Dextrin nnd Zucker umzuwandeln, ausgestatteter Körper enthalten sei. Werde Stärkmehlkleister mit Kleienwasser (lau bereitet) versetzt und bei 40 bis 45° erhalten, so werde die Masse sehr bald flüssig und alles Stärkmehl umgewandelt. Hiernach erkläre sich die Wirkung des mit Zusatz von Kleie bereiteten Brodes, in welchem durch den Einflufs jenes Bestandtheils der Kleie mehr in Wasser Lösliches enthalten sei. 130 Th. solchen Brodes (getrocknet) zertheilten sich mit 520 Th. Wasser angerieben leicht darin; sie ergaben 59,35 Th. Lösliches und 69,75 Th. Unlösliches. 130 Th. kleienfreien Brodes hingegen bildeten mit 520 Th. Wasser angerieben nur eine halbfeste Masse; sie ergaben nur 9,03 Th. Lösliches und 120,25 Th. Unlösliches. Die Kleie wirke auf das Weifsmehl schon bei dem Eintaigen und noch im Anfang des Backens; die Wirkung vollende sich aber erst in dem Magen.

Claussen (3) theilte mit, dafs schwefels. Kalk die Wirkung habe, eingeerntete Kartoffeln vor dem Verderben zu schützen; wurden diese erst in verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 200 Wasser), dann in Kalkwasser getaucht, so hielten sie sich frisch, während in umgekehrter Ordnung oder gar nicht behandelte faulten. Bei Rüben Kartoffeln.

(1) Compt. rend. XXXVII, 351. — (2) Compt. rend. XXXVII, 775. — (3) Chem. Gaz. 1853, 437; J. pr. Chem. LXI, 155.

habe sich Aehnliches ergeben. — Schattenmann (1) empfiehlt zur Aufbewahrung von Runkelrüben, Kartoffeln und andern Wurzelfrüchten, dieselben in 1 Meter hohen Lagen mit Braunkohlen-, Steinkohlen- oder Torfasche zu schichten und zuletzt damit zu überdecken, oder auch nur mit trockenem Sande, welcher jedoch in geringerem Grade die Feuchtigkeit absorbire.

Knollen der Kaiserkrone.

Basset (2) empfiehlt die Kaiserkrone (*Fritillaria imperialis*) anzubauen, als ein Gewächs, dessen Knollen die der Kartoffel, namentlich für die Stärkmehlfabrikation, mit Vortheil ersetzen können. Er vergleicht die Zusammensetzung beider Arten Knollen in folgender Weise:

	Wasser	Stärkmehl	Lösliches	Trockner Rückstand
Kartoffel .	70 pC.	20 pC.	4 pC.	6 pC.
Kaiserkrone .	68 „	23 „	5 „	4 „

Bier.

Balling (3) machte Mittheilungen über den *Getreidestein*, *Zeilithoïd* oder *Bierstein*, ein von Rietsch aus Getreidesorten dargestelltes festes Präparat, welches nach dem Auflösen in Wasser nach wenig Tagen ein gutes Bier geben soll. — Den Gehalt verschiedener Biere an Alkohol und an Malzextract untersuchten Heydloff und Bilz (4). — Hinsichtlich R. Wagner's Untersuchung des Hopfenöls vgl. S. 515; derselbe glaubt, dafs das Betäubende des Hopfens und des Bieres in einem anderen Bestandtheile des Hopfens, als in dem flüchtigen Oele, zu suchen sei, wahrscheinlich in demjenigen, welcher auch in dem (zu derselben Familie der Urticeen gehörenden) Hanf enthalten sei und diesem betäubende Eigenschaften und Bitterkeit mittheile.

Branntwein.

Ueber die Anwendung der untergährigen Hefe in den Brennereien machte Krupski (5) Mittheilungen, Schwerdtfeger (6) über die Branntweinfabrikation aus Runkelrüben.

(1) Compt. rend. XXXVII, 408; J. pr. Chem. LX, 185. — (2) Compt. rend. XXXVII, 299; im Ausz. Instit. 1853, 297; Dingl. pol. J. CXXX, 231. — (3) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 247 in Pharm. Centr. 1853, 456. — (4) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 699 in Pharm. Centr. 1853, 432. — (5) Aus d. polytechn. Centralbl. 1853, 623 in Pharm. Centr. 1853, 410. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XXVI, 337; Dingl. pol. J. CXXX, 370.

Verschiedene Futterarten und Nahrungswerth derselben.

Ueber den Nahrungswerth einer grofsen Anzahl verschiedener Arten Viehfutter stellte Anderson (1) Untersuchungen an; er bestimmte den Gehalt an Wasser, Oel, eiweifsartiger Substanz, Asche und übrigen Bestandtheilen. Auch Völcker (2) publicirte Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Nahrungswerth verschiedener Arten grünen Futters, in welchen er die Menge des Wassers, der in Wasser löslichen organischen Substanzen, der in Wasser löslichen Asche, der rohen Holzfaser, der in Wasser unlöslichen Asche und des Stickstoffs bestimmte, und von der Menge des letzteren auf den Gehalt an s. g. Proteïnsubstanz schlofs. Way (3) suchte gleichfalls für verschiedene Futterstoffe den Nahrungswerth festzustellen, durch Bestimmung des Gehalts an Wasser, an Eiweifs- oder Proteïnsubstanz, an Fett, an Zucker, Stärkmehl u. a., an Holzfaser und an Asche. Nach dem wirklichen Erfolg bei Fütterung von Thieren urtheilte E. Wolff (4) über den Nahrungswerth der Rapskuchen. Hinsichtlich aller dieser Untersuchungen müssen wir auf die Abhandlungen verweisen; ebenso auch hinsichtlich der in grofsem Mafsstab ausgeführten Versuche von J. B. Lawes und J. H. Gilbert (5) über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Futters und der Respiration und Ernährung von Thieren, wo Lawes und Gilbert zu dem Resultat kommen, in allen vergleichbaren Fällen zeige sich viel gröfsere Uebereinstimmung in der Gesammtmenge der stickstofffreien, als in der der stickstoffhaltigen Bestandtheile, sowohl in Betreff der Mengen Futter, die für ein bestimmtes

(1) Aus Journ. of Agriculture, Nr. 39, Jan. 1853, 346 in Pharm. Centr. 1853, 331. 344. — (2) Journ. and Transactions of the Highland and Agricultural Soc. of Scotland, July 1853, 56; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 500. — (3) Aus Journ. of the R. Agric. Soc. of England XIV, part I, 171 in Pharm. Centr. 1853, 561. — (4) Aus Wolff's zweitem Bericht über die landwirthschaftl. Versuchsstation in Möckern in Pharm. Centr. 1853, 697. — (5) Report of the British Association for the Advancement of Science for 1852.

Gewicht Thier innerhalb einer bestimmten Zeit verzehrt werden, als auch in Betreff derjenigen Mengen, die nöthig sind, um eine bestimmte Zunahme im Gewicht eines Thiers hervorzubringen.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Torf. Braunkohlen. Ferstl (1) untersuchte den Torf von St. Wolfgang in Oberösterreich; Braunkohlen aus verschiedenen Theilen der österreichischen Monarchie wurden untersucht durch C. v. Hauer (2), Ragsky (3), Pollak (4) und Tkalecz (5). Ueber das Vorkommen von Schwefelarsen in den Braunkohlen von Fohnsdorf in Steiermark machte C. v. Hauer (6) Mittheilung (vgl. S. 783).

Steinkohlen. Steinkohlen der österreichischen Monarchie wurden untersucht durch C. v. Hauer (7) und Ragsky (8). Th. J. Herapath (9) machte auf das reichliche Vorkommen (gegen 30 pC.) von in Säuren löslicher Thonerde in der Asche der Boghead-Cannelkohle (10) aufmerksam.

Holzverkohlung. Violette (11) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über Holzverkohlung (12), neue Versuche in dieser Richtung und über verwandte Gegenstände ange-

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 152; Pharm. Centr. 1854, 318. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 150. 151 (auch Pharm. Centr. 1854, 317). — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 150. 154. — (4) Daselbst, 150. 634. — (5) Daselbst, 634. — (6) Daselbst, 109; J. pr. Chem. LXI, 190. — (7) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 154. 401. — (8) Daselbst, 401. — (9) Chem. Gaz. 1853, 169. — (10) Bedeutende Meinungsverschiedenheiten unter ausgezeichneten Naturforschern zeigten sich hinsichtlich der Frage, ob diese Substanz unter der Benennung »Kohle« zu begreifen sei oder nicht, welche Frage bei einem in Edinburgh 1853 entschiedenen Procefs zu beantworten war. Die interessanten Gerichtsverhandlungen finden sich in Pharm. J. Trans. XIII, 117. — (11) Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 291; Angabe der allgemeineren Resultate Compt. rend. XXXVI, 850; Instit. 1853, 161; J. pharm. [3] XXIV, 172; Dingl. pol. J. CXXIX, 42; J. pr. Chem. LIX, 332; Pharm. Centr. 1853, 376. Balard's Bericht über diese und die früheren verwandten Untersuchungen Violette's Compt. rend. XXXVIII, 107. — (12) Jahresber. f. 1851, 738.

stellt, welche ihn zu folgenden Resultaten führten. Wie er schon in einer früheren Versuchsreihe nachwies, ist die Menge Kohle, welche aus derselben Menge Holz durch Verkohlung bei derselben Temperatur (bei seinen Versuchen 300°) erhalten wird, wechselnd (zwischen 30 und 54 pC., bei Versuchen mit 72 verschiedenen Holzarten), je nach der Art des angewendeten Holzes. Er zeigte jetzt auch, wie solche bei derselben Temperatur dargestellten Kohlen sehr verschiedene Elementarzusammensetzung haben; bei den untersuchten, unter den angegebenen Umständen aus 72 verschiedenen Holzarten dargestellten Kohlen zeigte sich z. B. der Kohlenstoffgehalt bis um 15 pC. differirend. Wir heben hier nur wenige speciellere Ergebnisse für die gewöhnlichsten Holzarten heraus. In der angegebenen Weise dargestellte Holz-verkohlung.

Kohle von	enthielt (in pC.)			
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff, Sauerstoff und Verlust	Asche
Faulbaumholz . .	73,24	4,25	21,96	0,57
Birkenholz . . .	71,13	4,55	23,55	0,76
Eschenholz . . .	70,40	4,54	24,37	0,69
Kirschholz . . .	70,03	3,93	25,28	0,76
Lerchenholz . .	69,89	5,09	24,55	0,47
Lindenholz . . .	69,83	5,45	23,02	1,70
Weidenholz . .	68,90	5,13	24,68	1,33
Pappelholz . . .	68,74	4,87	25,54	0,85
Espenholz . . .	68,17	5,51	25,73	0,59
Eichenholz . . .	67,42	4,10	28,48	0,20
Birnbaumholz . .	65,92	5,31	28,24	0,52

In demselben Baum (einem Kirschbaum) fand Violette die Bestandtheile in den verschiedenen Organen (nach dem Trocknen bei 80°) in folgender Art ungleich vertheilt:

100 Substanz	enthielten			
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff und Sauerstoff	Asche
Blätter	45,01	6,97	40,91	7,12
Zweige Rinde . .	46,87—52,50	5,57—7,31	36,74—44,66	2,90—3,68
Zweige Holz . . .	48,00—49,90	6,47—6,61	43,36—44,73	0,13—0,35
Stamm Rinde . . .	46,27	5,93	44,75	2,66
Stamm Holz . . .	48,93	6,46	44,32	0,30
Wurzeln Rinde . .	49,09—50,37	6,02—6,07	41,92—43,76	1,13—1,64
Wurzeln Holz . .	47,39—49,32	6,26—6,29	44,11—46,13	0,22—0,28
Wurzelfasern mit Rinde	45,06	5,04	43,50	5,01

Holzverkohlung.

Violette drückt die erhaltenen Resultate allgemein so aus : Blatt und Wurzelfasern haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 5 pC. weniger Kohlenstoff als das Holz des Stammes; die Rinden des kleinsten Zweiges und der kleinsten Wurzel haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 5 pC. Kohlenstoff mehr als die Rinde des Stammes. Das eigentliche Holz hat dieselbe Zusammensetzung in dem Stamme, den Zweigen und den Wurzeln. Die Blätter enthalten $\frac{1}{3}$ Wasser mehr (60 pC.) als die Zweige (45 pC.). Die Blätter und die Wurzeln enthalten viel mehr unorganische Bestandtheile als die anderen Theile des Baumes; wird die von dem Holz des Stammes gelieferte Menge Asche = 1 gesetzt, so ist die der Blätter = 25, die der Wurzelfasern = 16, die der Rinde von den Zweigen = 11, die der Rinde des Stammes = 9, die der Wurzelrinde = 5.

Als je 4 gleich lufttrockene Stücke Eichenholz, Eschenholz, Ulmenholz und Nufsbaumholz 2 Stunden lang in überhitztem Wasserdampf bei 125 bis 225° erhalten wurden, verloren sie die folgenden Mengen Wasser (in Procenten ausgedrückt) :

bei	Eichenholz	Eschenholz	Ulmenholz	Nufsbaumholz
125°	15,26	14,78	15,32	17,55
150	17,93	16,19	17,02	17,48
175	32,13	21,22	36,94	21,00
200	35,80	27,51	33,38	41,77
225	44,31	33,38	40,56	36,56

Das verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesene Holz oder die so daraus gewonnene Kohle absorbirt an feuchter Luft um so weniger Wasser, je höher die Erhitzungs- oder Verkohlungstemperatur gewesen war. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Kohle von Faulbaumholz; die Versuche wurden als beendet angesehen, wenn die Kohlen an sehr feuchter Luft nicht mehr an Gewicht zunahmen, und dauerten bis zu 3 Monaten und darüber.

100 Kohle, dargestellt bei	150°	250°	350°	430°	1500°
absorbirten an Feuchtigkeit	21	7	6	4	2 pC. etwa.

Pulverförmige Kohle absorbirt etwa zweimal so viel Wasser, als dieselbe Kohle in groben Stücken. Holz-verkohlung.

Die Leitfähigkeit der Kohlen für die Wärme nimmt mit der Verkohlungstemperatur zu. Kohlen, die zwischen 150 und 300° dargestellt sind, zeigen nur eine schwache und wenig wechselnde Leitfähigkeit; Kohlen, die bei höherer Temperatur dargestellt sind, zeigen eine mit dieser rasch zunehmende Leitfähigkeit, bis dieselbe = $^2/_3$ von der des Eisens wird. — Die Leitfähigkeit der Kohlen für die Electricität wächst gleichfalls mit der Verkohlungstemperatur; die bei 1500° dargestellte Kohle leitet die Electricität viel besser, als die in den zur Leuchtgasbereitung dienenden Retorten sich absetzende eisenhaltige Kohle.

Das spec. Gew. der verschiedenen Arten Holz, wenn dieses fein gepulvert durch längeres (10tägiges) Verweilen in Wasser im luftleeren Raum von Luft möglichst befreit war, ergab sich nahezu gleich grofs, = 1,5 etwa. — Das spec. Gew. der Kohlen, in derselben Weise bestimmt, zeigte sich wechselnd je nach der Verkohlungstemperatur (*A*), bei welcher sie dargestellt waren :

A	150°	190°	210°	250°	290°	310°	350°	432°	1023°	1250°	1500°
Sp. G.	1,507	1,470	1,457	1,413	1,406	1,422	1,500	1,709	1,841	1,862	1,869

Bei dem Schmelzpunkt des Platins dargestellte Holzkohle ergab das spec. Gew. 2,002, geglühter Kienrufs 2,300.

Die Kohlen brennen nach dem Entzünden während eines Zeitraums noch fort, welcher um so länger ist, bei je niedrigerer Temperatur die Kohlen dargestellt wurden. Bei 260° dargestellte Holzkohle brennt am leichtesten und längsten; bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohlen lassen sich überhaupt nicht mehr zum Brennen bringen. — Beim Erhitzen an der Luft entzünden sich die Kohlen bei sehr verschiedenen Temperaturen. Am leichtesten, schon bei 300°, entzündet sich an der Luft die Schwammkohle. Die Kohlen aller andern Holzarten, wenn sämmtlich bei 300° dargestellt, entzünden sich, wenn sie an der Luft bis auf 360 bis 380° erhitzt werden, und zwar die Kohlen von leichterem Holz leichter

Holz-verkohlung.

und früher, als die von schwererem Holz. Kohlen derselben Holzart, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, entzünden sich beim Erhitzen an der Luft erst bei einer um so höheren Temperatur, bei einem je höheren Hitzegrad die Kohle dargestellt war. Violette giebt dafür folgende ungefähren Zahlenwerthe :

Kohle dargestellt bei	260—280°	290—350°	432°	1000—1500°	Schmelzp. d. Platins
entzündet sich bei	340—360°	360—370°	400°	600—800°	Schmelzp. d. Kupfers.

Mit Schwefel gemengte Kohle entzündet sich an der Luft bei einer niedrigeren Temperatur, als dieselbe Kohle für sich. Ein Gemenge von Schwefel mit Kohlen, die bei 150 bis 400° dargestellt wurden, entzündet sich schon bei 250° und verbrennt vollständig; wird hingegen ein Gemenge von Schwefel mit Kohlen, die bei 1000 bis 1500° dargestellt wurden, auf 250° erhitzt, so verbrennt daraus nur der Schwefel und die Kohlen bleiben unentzündet. — Die Kohlen zersetzen den Salpeter bei einer Temperatur, die je nach dem Hitzegrad, bei welchem die Kohlen dargestellt wurden, eine verschiedene ist. Zwischen 150 und 432° dargestellte Kohlen zersetzen den Salpeter bei 400°; zwischen 1000 und 1500° dargestellte Kohlen zersetzen ihn erst bei dunkler Rothglühhitze. — Der Schwefel zersetzt den Salpeter bei höherer Temperatur, als die Kohle, nämlich erst etwas über 432°.

Die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel an der Luft entzündet, setzt Violette zu 250°. Bei dieser Temperatur brennt auch das Schiefspulver ab, indem der Schwefel, der hierbei zu brennen beginnt, die Temperatur der Kohle so weit erhöht, dafs diese den Salpeter zersetzt. Die Brennbarkeit der verschiedenen Arten Schiefspulver ist verschieden je nach ihrem Mischungsverhältnifs und der Dicke der Körner. Gekörntes Pulver ist weniger leicht entzündlich als ungekörntes oder staubiges; gekörntes Pulver entzündet sich bei 270 bis 320°, während Pulverstaub aller Pulverarten zwischen 265 und 270° abbrennt.

Violette macht noch darauf aufmerksam, dafs eine genaue Kenntnifs der wechselnden Zusammensetzung der Holzkohle, je nach der Verkohlungstemperatur, vortheilhafte Abänderungen im Mischungsverhältnifs des Pulvers möglich macht. Jagdpulver, welches versuchsweise nach Mischungsverhältnissen, die von dem gewöhnlich angewendeten verschieden, aber nach der Kenntnifs der wahren Zusammensetzung der Kohle berechnet waren, dargestellt war, ergab gröfsere treibende Kraft, als die vorschriftsmäfsige. Holzverkohlung.

Jacquelain (1) hat Mittheilungen über die wohlfeilste Art gemacht, Wasserstoffgas zu technischer Anwendung Behufs Heizung und Beleuchtung darzustellen, und namentlich in der Richtung, dieses Gas durch die Zersetzung von Wasser mittelst glühender Kohlen (2) zu gewinnen, Versuche ausgeführt, die aber die Frage nicht der Entscheidung zuführten. Wasserstoffgas zum Heizen und Beleuchten.

A. Fyfe (3) fand, dafs die Anwendung des White'schen Hydrocarbon-Processes (4) auf die Darstellung von Leuchtgas aus Boghead-Kohle keine Vortheile bietet. Nach seinen Versuchen wird für die Lichtmenge dieses Leuchtgases durch die Mitwirkung des Wassers nach dem Hydrocarbon-Procefs in keinem Falle ein Gewinn erreicht, und in jenen Fällen, wo durch diesen Procefs viel mehr Gas erhalten wird, veranlafst die Mitwirkung des Wassers sogar einen entschiedenen Verlust an der Lichtmenge. Die Anwendung dieses Processes findet er nicht nur nicht ökonomisch, sondern, wenn man ihn zu weit treibt, selbst kostspielig. Gasbeleuchtung.

Payen (5) erstattete der französischen Academie der

(1) Nach d. Bulletin de la Société d'Encouragement, Juillet 1852, 474 von Schubarth bearbeitet in d. Verhandl. d. Ver. f. Gewerbfleifs in Preufsen, 1852, 5. Liefer.; Dingl. pol. J. CXXVII, 429; Pharm. Centr. 1853, 282. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 686 ff. — (3) Aus d. Journ. of Gas-Lighting, 1852, Nr. 42, Vol. II in Dingl. pol. J. CXXVII, 284. — (4) Jahresber. f. 1851, 723 ff. — (5) Compt. rend. XXXVII, 769; im Ausz. Instit. 1853, 272.

Wissenschaften einen günstigen Bericht über einen von Jobard construirten Gasbrenner, wo das Gas in der Axe zweier concentrischer Glashüllen brennt, zwischen welchen die Luft erhitzt wird, die dann zur Flamme strömt und diese unterhält.

Stearinfabrikation. Cambacères (1) — in der Absicht, bei der Fabrikation der zur Beleuchtung dienenden fetten Säuren ein werthvolleres Nebenproduct an der Stelle des schwefels. Kalks zu erhalten — schlägt vor, eine schon gebildete Alkaliseife oder geradezu das Fett und das Alkali auf Thon einwirken zu lassen, wo die fette Säure mit der Thonerde in Verbindung trete, welche Verbindung durch überschüssiges Alkali, Salzlösung oder eine grofse Menge Wasser in gallertartigem Zustand ausgeschieden werde und sich dann leicht durch Schwefelsäure oder selbst Essigsäure, unter Bildung werthvoller Thonerdesalze, zerlegen lasse. Versuche, welche den Vorschlag für die Praxis könnten würdigen lassen, hat er nicht angestellt.

Fabrikation von Paraffin u. a. W. Brown (2) nahm in England ein Patent auf folgendes Verfahren, aus Kohlen und bituminösen Substanzen flüchtige Producte, namentlich Paraffin, darzustellen. Das Rohmaterial wird in eisernen Retorten destillirt, in welche durch eine glühende Röhre Wasserdampf geleitet wird. Das in einer nicht unter 10° abzukühlenden Vorlage aufgefangene Destillat wird nochmals destillirt, und zwar Behufs der vorzugsweisen Darstellung von Paraffin zweckmäfsig wieder mit Beihülfe von überhitztem Wasserdampf, Behufs der vorzugsweisen Gewinnung ölartiger Substanz ohne diese Beihülfe. Die verschieden übergehenden Portionen werden bei dieser Destillation gesondert aufgefangen. Zuerst geht ein dünnes Oel (s. g. Eupion-Oel) über, etwa $\frac{1}{8}$ des in Arbeit genommenen rohen Oels; dann ein

(1) Compt. rend. XXXVI, 148; Instit. 1853, 22; Dingl. pol. J. CXXVII, 301; J. pr. Chem. LIX, 61; Pharm. Centr. 1853, 133. — (2) Chem. Gaz. 1853, 476; J. pr. Chem. LXI, 373; Pharm. Centr. 1854, 30.

dickeres, schwereres, paraffinhaltiges Oel, etwa 40 bis 50 pC. des rohen Oels betragend; dann eine butterartige, hauptsächlich aus Paraffin und schwerem Oel bestehende und ¼ des rohen Oels betragende Masse. — Das s. g. Eupionöl wird mit 5 bis 10 pC. Schwefelsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, gemischt, und das halbe Gewicht der zugesetzten Schwefelsäure an zweifach-chroms. Kali zugefügt, die Mischung unter Umrühren (nicht über 100°) erwärmt, nach dem Erkalten das obenstehende Oel abgezogen und durch Behandeln mit warmer Natronlauge und nochmaliges Destilliren gereinigt. — Das schwere paraffinhaltige Oel behandelt man entweder mit 10 pC. Schwefelsäure und 5 pC. Braunstein, oder in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali, behandelt es dann mit Natronlauge und destillirt es, wo zuerst eine weitere Menge des leichten dünnen Oels übergeht, dann eine gröfsere Menge eines als Schmiermaterial geeigneten Oels, dann ein dickes butterartiges Destillat. Letzteres wird zusammen mit dem bei der Destillation des rohen Oels erhaltenen unreinen Paraffin längere Zeit an einen kühlen Ort gestellt, das noch vorhandene Oel von dem abgeschiedenen Paraffin abtropfen gelassen und ausgeprefst, das Paraffin selbst durch Schmelzen, Krystallisirenlassen durch Abkühlen und Auspressen des flüssig Bleibenden, Schmelzen und Erhitzen bis zu 204 bis 205°, Mischen mit 5 bis 10 pC. concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen bis zu einige Minuten langem Sieden, Abnehmen des geschmolzenen Paraffins von der verkohlten Masse und Waschen mit Wasser oder einer schwachen Sodalösung gereinigt.

Fabrikation von Paraffin u. a.

Anwendung der Pflanzenfaser. Rösten des Flachses.

Nach Hodges (1) bestehen die beim Rösten des Flachses frei werdenden Gase aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff; Schwefelwasserstoff liefs sich nie darin nach-

(1) Chem. Gaz. 1853, 419; J. pr. Chem. LXI, 63.

weisen. Auch noch nach dem Rösten und Zubereiten enthalte die Faser erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Bestandtheile.

Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern.

Wittstein (1) hat im Allgemeinen besprochen, wie das Verhalten der verschiedenen Gespinnstfasern gegen chemisch wirkende Substanzen und ihr Ansehen unter dem Mikroscop zu ihrer Unterscheidung dienen können. Auch O. Zimmermann's Verfahren (2), Beimischung von Baumwolle in Leinen zu erkennen, fand er unzureichend.

Färberei. Theorie derselben.

Chevreul (3) gab einen historischen Ueberblick seiner Untersuchungen über die *Capillaraffinität*, worunter er die durch solche feste Körper ausgeübte Verwandtschaftskraft versteht, welche noch nach ihrer Einwirkung auf gasförmige oder in flüssiger Lösung enthaltene Substanzen den festen Zustand beibehalten. Auf dieser Capillaraffinität beruht nach seiner Ansicht das Binden der Farbstoffe durch die Gewebe und Fasern bei der Färberei. Als weitere einleitende Untersuchungen hinsichtlich dieses Gegenstands stellte er nun Versuche an über die Einwirkung von Sand, Kies, Mörtel und Aehnlichem auf Kalkwasser; von Wolle, Seide und Baumwolle auf die Lösungen verschiedener Säuren und Salze, wobei bestimmt wurde, ob Wasser und gelöste Substanz in demselben Verhältnifs, oder welche unter ihnen reichlicher absorbirt werde. Zu bestimmten allgemeineren Resultaten haben diese Versuche noch nicht geführt.

Beizmittel.

J. Higgin (4) nahm ein Patent auf die Darstellung eines Beizmittels, welches Zinnoxyd und Thonerde in alkalischer Lösung enthält und durch Versetzen von Zinnchlorid mit Natron bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, Versetzen von Alaunlösung mit Natron bis dasselbe eingetreten ist, und Mischen dieser beiden Flüssigkeiten

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 352. — (2) Jahresber. f. 1852, 825. — (3) Compt. rend. XXXVI, 981; Dingl. pol. J. CXXIX, 368; Pharm. Centr. 1853, 452. — (4) Chem. Gaz. 1853, 440; J. pr. Chem. LXI, 122.

(so dafs auf 14 Th. Zinn 1 Th. Thonerde kommt) bereitet wird. Die Zeuge werden in dieses verdünnte Beizmittel eingetaucht, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure Zinnoxyd und Thonerde auf ihnen niedergeschlagen.

Galläpfel. L. F. Bley (1) untersuchte s. g. Bassora-Galläpfel und fand darin 26,0 pC. Gerbsäure, 1,6 Gallussäure, 0,6 fettes Oel, 3,4 Harz, 2,0 Extract mit Salzen, 8,4 Flechtenstärkmehl nebst wenig gewöhnlichem Stärkmehl und Albumin, 46,0 Faserstoff, 12,0 Wasser.

Krappfärberei. Ueber das Theoretische der Krappfärberei vgl. S. 534. — J. R. Johnson (2) nahm ein Patent auf ein Verfahren zum Fixiren des Krapppigments mittelst s. g. Proteïnverbindungen, zu welchem Ende er entweder vor dem Färben die Baumwolle mit verdünnter Milch tränkt und trocknet, oder (für topische Druckfarben) das Alizarin in Ammoniak löst, die mit viel Milch versetzte Lösung durch eine Säure fällt und diesen Niederschlag zum Drucken anwendet.

Indigfärberei. Nach E. Häffely (3) läfst sich Wolle und Seide gut mit purpurschwefels. (phönicinschwefels.) Natron in einem schwachsauren Bade (wozu sich etwas Salzsäure am besten eignet) färben; das erzeugte Blau ist dem Küpenblau höchst ähnlich. Nimmt man die auf solche Weise blau gefärbte Wolle durch ein Alkali, so erhält man, je nach der Stärke des Alkali's, schöne violette und rothe Farben. Auf Baumwolle liefs sich die Purpurschwefelsäure in keiner Weise befestigen. — Ueber die Wirkungen des Natrons auf die Verbindungen des Indigos mit Schwefelsäure hat Gros-Renaud (4) Untersuchungen angestellt. Wird Indigcarmin

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 138; Pharm. Centr. 1853, 696. — (2) Aus Repertory of Patent-Inventions, May 1853, 295 in Dingl. pol. J. CXXIX, 222. — (3) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 321; Dingl. pol. J. CXXIX, 224; ferner Chem. Gaz. 1854, 79; J. pr. Chem. LXI, 505; vgl. C. Koechlin's Bericht in Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 328; Dingl. pol. J. CXXIX, 225. — (4) Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 1853, Nr. 119, 343; Dingl. pol. J. CXXIX, 288.

Indigfärberei. (indigblauschwefels. Kali) mit Wasser angerührt und der stark blau gefärbten Flüssigkeit Aetznatron von 38° B. zugesetzt, bis sie starke gelbe Färbung zeigt, so ergiebt diese Flüssigkeit (welche von einem suspendirten, in der Ruhe sich abscheidenden schwarzen Niederschlag durch Filtriren getrennt werden kann) je nach der Zeit, zu welcher man sie mit überschüssiger Schwefelsäure von 66° B. versetzt, sehr verschiedene Resultate : nach einigen Stunden beständige blaue Färbung; nach 24 Stunden grüne Färbung, die später in Röthlich-Grün und dann in Violett übergeht; nach 40 bis 48 Stunden intensive rothe Färbung. Der in letzterer Flüssigkeit nun enthaltene rothe Farbstoff ist nach Gros-Renaud von der Purpurschwefelsäure wesentlich verschieden; er läfst sich ohne Beihülfe von Beizen auf der Wolle befestigen (letztere färbt sich in der mit Wasser etwas verdünnten und mit kohlens. Natron unvollständig gesättigten Flüssigkeit, je nach der Concentration und Temperatur derselben, rosenroth bis dunkel-amaranthfarbig). Auch der, ehe die rothe Substanz gebildet ist, in der Flüssigkeit entstehende violette Farbstoff läfst sich ohne Beizen auf der Wolle befestigen.

Ueber mehrere Pflanzenfarbstoffe vgl. S. 535 f.

Färben mit Molybdänsäure. Veranlafst durch F. Keller's Angaben (1) über die Hervorbringung indigoblauer Farben auf Baumwollenzeug mittelst Molybdänsäure und Zinnchlorür, stellte Kurrer (2) Versuche an über die Anwendbarkeit der Molybdänsäure und der molybdäns. Verbindungen in der Färbekunst und dem Zeugdruck. Seide wurde am intensivsten blau gefärbt, wenn sie mit molybdäns. Ammoniak imprägnirt, nach dem Abtrocknen in einem salzs. Bade durchgenommen, ohne vorheriges Auswaschen unmittelbar in ein Zinnchlorürbad getaucht und dann mit Wasser ausgewaschen und ab-

(1) Dingl. pol. J. CXXI, 465. — (2) Dingl. pol. J. CXXIX, 139; Polytechn. Centralbl. 1853, 1312; Pharm. Centr. 1853, 825; Chem. Gaz. 1853, 435.

getrocknet wurde. Helleres Blau wurde durch Anwendung von verdünnterem molybdäns. Ammoniak erhalten; Mittelblau durch Imprägniren der Seide mit einer 20° B. starken Auflösung von molybdäns. Natron und Behandeln im salzs. und Zinnchlorür-Bade in der angegebenen Weise. Diese blaue Färbung der Seide zeichnet sich durch ihre aufserordentliche Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft aus und verdient alle Beachtung; im Seidenzeugdruck gestatten hingegen die molybdäns. Verbindungen nur beschränkte Verwendung. Weniger schön erscheint die einfarbige Färbung auf Baumwolle; örtlicher Blaudruck auf Baumwollenzeug liefs sich ausführen, aber es gelang nicht, Molybdänsäure mit gelber Färbung auf mit Molybdänsalz imprägnirten baumwollenen oder seidenen Geweben mittelst Säuren so niederzuschlagen, dafs die Färbung erträglich war und haftete. Zur Leinwandfaser hat das Molybdänblau nur sehr geringe Verwandtschaft. Färben mit Molybdänsäure.

E. Barruel und Jean (1) machten Mittheilungen üder die Einwirkung von Metallverbindungen auf die trocknenden Oele, und über das Trocknen dieser Oele überhaupt. Sie bringen vieles schon länger Bekannte als neu beobachtet, und sind der Ansicht, das Trocknen der Oele beruhe sowohl auf Eremacausie, als auch auf einer Art Gährung. Als ein sehr gutes Siccativ empfehlen sie bors. Manganoxydul; doch sind ihre Angaben auch in dieser Beziehung für die Praxis nicht genügend. Verhalten und Bereitung von Oelfarben.

(1) Compt. rend. XXXVI, 577.

Mineralogie.

Allgemeines. Isomorphie zwischen den Basen RO und R_2O_3.

Bei wiederholter Berechnung seiner Analysen von Turmalinen, Vesuvianen und Epidoten (1) hat R. Hermann (2) gefunden, dafs, wie diefs Rammelsberg (3) bei seinen Turmalinanalysen fand, der Sauerstoff der Basen RO und R_2O_3 zusammengenommen stets dieselbe Summe giebt, und er stellt es hiernach im Wesentlichen mit Laurent (4) übereinstimmend auf, dafs Basen RO und R_2O_3 mit einer Säure Verbindungen von gleicher Form bilden, oder sich in solchen Verbindungen gegenseitig ohne Aenderung der Krystallform ersetzen können, was für die Beurtheilung der heteromeren Constitution der Mineralien von gröfster Bedeutung sei. (Wegen Gruppenisomorphismus vgl. bei Feldspath.)

Leitungsfähigkeit der Mineralien für die Electricität.

Von 319 im galvanischen Strom auf ihre Leitungsfähigkeit für die Electricität geprüften Mineralspecien fand E. Wartmann (5) den fünften Theil leitend, unter diesen kein dem triklinometrischen System angehöriges Mineral. Aufser den Metallen und Metalllegirungen leiten am besten die Oxyde und Schwefelverbindungen von metallischem Habitus; ferner zeigen sich Unterschiede je nach dem Molecular-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175 u. 1177, sowie J. pr. Chem. XXXV, 232. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 502. — (3) Jahresber. f. 1850, 742; f. 1852, 884. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 31 u. 1168; f. 1849, 220. — (5) Arch. ph. nat. XXII, 84; im Ausz. Instit. 1853, 308; Phil. Mag. [4] V, 12.

zustand (Diamant, Graphit) und je nach den durch die krystallographischen Axen bezeichneten Richtungen.

Mineral-systeme.

E. J. Chapman (1) hat eine Fortsetzung seines neuen Mineralsystemes mitgetheilt (2). — Leymerie (3) hat ein Mineralsystem ausgearbeitet, welches er *Exposition d'une méthode éclectique ou Wernerienne de mineralogie (l'histoire naturelle)* nennt und womit die wenigstens in Frankreich durch die Chemie verdrängte wahre Mineralogie wieder in ihre Rechte eingesetzt werden soll. Indessen ist das neue System eher ein chemisches, als ein natürliches.

Hohlräume und Einschlüsse in Mineralien.

Gleich wie früher in Diamant (4), hat D. Brewster (5) jetzt auch in Bernstein kleine Hohlräume gefunden. Sie waren theilweise mit einer Flüssigkeit erfüllt, und am Rande der Bläschen zeigte sich der Bernstein gleich dem Diamant durch den Druck des eingeschlossenen Gases verdichtet und das Licht polarisirend. Die einem Hohlraum entnommene Flüssigkeit zeigte auf eine Glasplatte gestrichen Eiweifsconsistenz und trocknete zu einer gelben durchsichtigen, in der Wärme orangeroth werdenden Masse ein, welche sich in stärkerer Hitze schwärzte und zuletzt verschwand. In einem andern Stücke Bernstein mufste die Flüssigkeit leicht flüchtig sein, da sie in gelinder Wärme Luftbläschen gab. — In einem Topaskrystall zeigte sich ein Hohlraum mit beweglicher Luftblase und kleinen Kryställchen. — In Glimmer, Topas, Amethyst und Granat fand Brewster (6) Einschlüsse feiner, zum Theil eigenthümlich gebildeter und gelagerter Krystallisationen fremder Mineralien. Von besonderem Interesse sind kleine, den Theilungsrichtungen des Glimmers mit den Prismen oder Endflächen parallel liegende Turmalinplättchen von regelmäfsiger Gestalt, von denen die letzteren mit Hohlräumen in Verbin-

(1) Phil. Mag. [4] V, 175. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 853. — (3) Instit. 1853, 139; Compt. rend. XXXVI, 696. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 160. — (5) Phil. Mag. [4] V, 233 u. 235; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 368; Instit. 1853, 208; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, 605 u. 607. — (6) Phil. Mag. [4] V, 265.

dung stehen, aus denen eine die Kryställchen absetzende Mutterlauge mit grofser Gewalt hervorgedrungen sein mufste, da sie die Glimmerblättchen hob und zur Bildung von Farbenringen Veranlassung gab.

Metalloïde. Diamant. (Carbon.) Nach J. D. Dana (1) hat man Diamanten auch in den Goldbezirken in Australien gefunden. Von der Auffindung mehrerer sehr grofsen Diamanten, darunter einer von 247½ Karat am Bagagem in Minas Geraes, hat A. Damour (2) nach Briefen von Castelnau Nachricht gegeben, und ebenso (3) von dem Vorkommen des derben Diamants (*Carbon* der Steinschleifer) (4) im diamantführenden Sande in Bahia, wo man deren bis zu 2 Pfund Gewicht gefunden habe. Von dem unergiebigen Zustand der ehemals so reichen Diamantgruben bei Golkonda hat Walker (5) Nachricht gegeben. Einen Einschlufs eines gelben Diamant-Octaëders in einem wasserhellen Diamantzwilling beschrieb A. Kenngott (6). Diamanten von besonderer Schönheit und eigenthümlicher Form beschrieb G. Rose (7).

Metalle. Gold. Nach einer Mittheilung von J. D. Dana (8) gaben 3 Proben Waschgold vom Rivière du Loup in Canada die neben I a, b, c stehenden Resultate. Gold aus Australien wurde analysirt von A. B. Northcote (9) (vgl. Nr. II) und von Kerl (10) (vgl. Nr. III).

	Spec. Gew.	Au	Ag	Fe	Cu	Bi	Summe
Ia	16,65	86,40	13,60	—	—	—	100,00
b	17,71	87,77	12,23	—	—	—	100,00
c	16,57	89,24	10,76	—	—	—	100,00
II	—	99,283	0,437	0,203	0,069	0,008	100,00
III	15,6	95,48	3,59	—	—	—	99,07

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 438. — (2) Instit. 1853, 159. — (3) Daselbst, 77; im Ausz. Jahrb. Miner. 1854, 73. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 715. — (5) Arch. ph. nat. XXII, 178, aus Madras Journal of Literature and Science XVI. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 182; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 710; Pharm. Centr. 1854, 571. — (7) Berl. Acad. Ber. 1853, 633; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 127; Pharm. Centr. 1854, 60; Instit. 1854, 145. — (8) Sill. Am. J. [2] XV, 448. — (9) Phil. Mag. [4] VI, 390; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 64. — (10) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 123; aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 3.

Gold. Auf einer Goldstufe von Vöröspatak in Siebenbürgen fand A. Kenngott (1) Goldkrystalle von der Form $\infty O \infty$ oder $\infty O \infty \,.\, \infty O n$ zugleich neben anderen von der Form 3 O 3 oder 3 O 3 . ∞ O .

Platin. In Platin aus Californien fand F. A. Genth (2) 90,24 pC. palladiumhaltiges Platin, 2,42 rhodiumhaltiges Iridium, 6,66 Eisen und 0,68 pC. Sisserskit ($IrOs_4$). — Nach T. S. Hunt (3) kommt in den Goldseifen am Rivière du Loup und am Rivière des plantes in Canada sowohl Platin als auch Iridium-Osmium vor.

Blei. Nach K. Zerrenner (4) kommt Gediegen-Blei im Goldsande von Oláhpian in Ungarn vor, gleichwie in dem vom Ural; am meisten aber im Goldsande von Velika bei Požega im südlichen Slavonien, worin man Körner bis zu $^1/_{10}$ Loth schwer gefunden hat.

Eisen. J. G. Bornemann (5) hat ein neues, sehr interessantes, an dasjenige von Grofs-Kamsdorf erinnerndes Vorkommen von tellurischem Eisen entdeckt. Er fand bei der Untersuchung der Keuperformation bei Mühlhausen in Thüringen in einem kurz zuvor entblöfsten Kohlenletten neben mehreren aus Schwefelkies bestehenden Knollen einen ähnlichen unregelmäfsig gestalteten, etwas eckigen Knollen von etwa 40 Grammen Gewicht, dessen äufsere eisenschwarze, aus Magneteisen bestehende Kruste einen Kern von metallischem Eisen umschlofs. Dieses Eisen ist sehr weich, geschmeidig, von heller, in's Silberweifse fallender Farbe, und enthält nach einer von L. Brückmann vorgenommenen Prüfung keine Spur von Nickel und Kobalt. Nach Bornemann finden sich durch die ganze Keuperformation, besonders aber in den bunten Thonen und Mergeln, zahlreiche Knollen von Rotheisenstein, welche nach seiner Ansicht in geneti-

(1) Wien. Acad. Ber. X, 181. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 248; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 156; Pharm. Centr. 1853, 866. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 448, aus Logan's Report 120. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 462. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 145 u. 325; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 86; Zeitschr. des deutsch. geolog. Gesellsch. V, 12.

scher Beziehung zu dem gefundenen Eisen stehen. In einem derselben soll in der That vor mehreren Jahren von N. Gräger ein haselnufsgrofser Einschlufs von metallischem Eisen gefunden worden sein.

Telluride. Tellursilber. A. Kenngott (1) fand unter den im k. k. Hofmineralienkabinet befindlichen Exemplaren des Tellursilbers aus Siebenbürgen zwei zwar nicht mefsbare, aber doch zur Bestimmung nach dem Ansehen hinreichend deutlich ausgebildete Krystalle. Sie gehören dem rhombischen System an und sind Combinationen von zwei verticalen Prismen, mit den drei Endflächen und drei Pyramiden, nebst einem makrodiagonalen und einem brachydiagonalen Doma, wovon das erstere die brachydiagonalen Polkanten der einen Pyramide, das letztere die makrodiagonalen Polkanten der beiden andern Pyramiden gerade abstumpft.

Blättertellur. Ph. Schönlein (2) analysirte unter Wöhler's Leitung das Blättertellur, wozu das Mineral vorher unter der Loupe sorgfältig von fremden Beimengungen, namentlich von Federerz befreit war. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten :

Pb	Au	Ag	Cu	Te	S *)	Se	Summe
50,949	8,848	0,530	0,993	30,095	9,617	Spur	101,032

*) Durch Glühen des Minerals in Wasserstoffgas bestimmt.

Andere Bestimmungen als PbO, SO_3 und aus dem Verlust gaben 10,591, 10,540 und 8,066 pC. Schwefel.

Da Blei und Gold fast allein schon hinreichen, um den Schwefel als PbS und AuS aufzunehmen, so nimmt Wöhler an, dafs ein Theil des Schwefels in seiner Verbindung mit dem Blei und Gold durch Tellur ersetzt sei, während der andere Theil mit dem Rest des Tellurs zu Schwefeltellur, und zwar wahrscheinlich zu TeS_2 verbunden wäre, welches als Säure mit den Schwefelbasen verbunden ein Schwefelsalz von der Formel 3 (PbS, PbTe, AuTe), TeS_2

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 20. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 201; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 166; Pharm. Centr. 1853, 767.

bilde, wobei vorausgesetzt ist, dafs PbS, PbTe und AuTe isomorph seien.

Tetradymit. F. A. Genth (1) erhielt bei wiederholter Analyse des Tetradymits aus Davidson-County in Nord-Carolina dieselben Resultate wie früher (2). Er glaubt, dafs die Zusammensetzung des Minerals durch die Formel Bi $(Te, S)_3$ auszudrücken sei.

Bi	Te	S	Se	Summe
61,351	33,837	5,270	Spur	100,458

Antimonide, Arsenide. Antimonsilber. In einer sorgfältigen, hauptsächlich nach den Winkelangaben von Hausmann und Mohs durchgeführten Vergleichung hat A. Kenngott (3) nachgewiesen, dafs das Antimonsilber gleiche Krystallform mit dem Kupferglanz und Silberkupferglanz besitzt. Er sieht hierin den Beweis dafür, dafs einerseits Kupfer und Silber und andrerseits Schwefel und Antimon wie auch Arsenik für einander vicariren könnten, und zwar 2 Aeq. Schwefel für 1 Aeq. Antimon oder Arsenik, gleichwie 2 Aeq. Kupfer für 1 Aeq. Silber und umgekehrt, nicht aber 1 Aeq. für 1 Aeq., wie mehrere Mineralogen annehmen, was er an einer Reihe anderer Mineralien weiter auszuführen suchte.

Arseniksilber. A. Kenngott (4) fand bei der Untersuchung des Arseniksilbers von Andreasberg, dafs dasselbe nicht, wie Rammelsberg (5) nach der Constanz des Silbergehalts vermuthete, eine wirkliche Mineralspecies, sondern in der That, wie die meisten Mineralogen annehmen, ein mechanisches Gemenge von Lölingit, Antimonsilber nach der Formel $AgSb_3$ und Arsenikkies ist.

Speiskobalt. Unter Rammelsberg's (6) Leitung analysirte Karsted krystallisirten Speiskobalt von Schneeberg (Analyse I) und Klauer krystallisirten Speiskobalt von Riechelsdorf

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 81; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 272. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 833. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 568. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 180; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 571. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 719. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 224 bis 226.

Speiskobalt. (II). Einen in Combinationen des Octaëders mit dem Würfel krystallisirten Speiskobalt von 4,374 spec. Gew., gleichfalls von Riechelsdorf, analysirte Rammelsberg selbst (III), und denselben Speiskobalt untersuchte auch Weber (IV).

	As	S	Co	Ni	Fe	Cu	Summe
I	74,80	0,85	3,79	12,86	7,33	—	99,63
II	68,73	—	16,37	12,15	2,30	0,45	100,00
III	60,42	2,11	10,80	25,87	0,80	—	100,00
IV	59,38	2,22	18,30	19,38	0,72	—	100,00

Bei Analyse III wurden Nickel und Kobalt mit Genauigkeit getrennt und der Arsenik aus dem Verlust bestimmt. Für den Speiskobalt von Schneeberg (Cloanthit) berechnete Rammelsberg, gleichwie für die von Bull (1) analysirten Varietäten, die Formel R_3As_4 (= RAs + R_2As_3), und für die Speiskobalte von Riechelsdorf die Formel R_4As_3. Da Speiskobalt und Cloanthit bald die Formel RAs, bald R_3As_4, bald R_4As_3 ergaben, so scheint es Rammelsberg (2), daſs hier, gleichwie auch bei dem Arsenikeisen, eine polymere Isomorphie stattfinde, und demnach dem Speiskobalt und Cloanthit vielleicht die allgemeine Formel R_mAs_n zukomme.

Arsenikkies (Danaït). A. Kenngott (3) gelangte bei der Messung eines gut spiegelnden Danaïtkrystalls von Franconia in Nordamerika zu demselben Resultate wie J. D. Dana (4), daſs nämlich dieses Mineral eine in der Richtung der Brachydiagonale verlängerte Varietät des Arsenikkieses ist. Die Messung des Krystalls ergab $\infty P = 112^\circ 33'$, $\breve{P}\infty = 80^\circ 6'$, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty = 118^\circ 16'$, $\frac{1}{3}\breve{P}\infty = 136^\circ 49'$, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen, und $\bar{P}\infty = 121^\circ 20'$, sowie $3\breve{P}\infty = 148^\circ 28'$ in dem basischen Hauptschnitt gemessen. An demselben Krystall befanden sich auſserdem noch die Pyramiden $2\bar{P}2$ und $\bar{P}m$, deren Neigungswinkel aber nicht meſsbar waren.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 835. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., S. VII. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 583; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 459. — (4) J. D. Dana's Syst. of Min., 3. edit., 428.

Freitag (1) analysirte Arsenikkies vom Melchiorstollen bei Jauernick in Böhmen (I), C. v. Hauer (2) Arsenikkies von Mühlbach im Salzburgischen (II), und Ragsky (3) Arsenikkies von Haulowitz in Böhmen (III). Arsenikkies.

	S	As	Fe	Summe
I	21,14	41,91	36,95	100,00
II	21,36	45,00	33,52	99,88
III	19,30	47,40	33,10	99,80

Der Nickelarsenikglanz von Haueisen bei Lobenstein gab bei einer von Heidingsfeld (4) unter Rammelsberg's Leitung ausgeführten Analyse folgende Resultate : Nickelarsenikglanz.

S	As	Sb	Ni	Co	Fe	Cu	Summe
18,96	46,12	0,33	33,04	0,60	1,81	0,11	100,97

Nach Rammelsberg kommt hiernach dem Mineral unzweifelhaft die Formel Ni_2AsS_2, oder $NiS_2 + NiAs$ zu.

C. F. Rammelsberg (5) fand das Selenquecksilber von Clausthal (6), nach Abzug von 2,5 pC. Eisenoxyd und 31,8 Quarz, aus 74,5 pC. Quecksilber und 25,5 Selen zusammengesetzt. Selenide und Sulfuride. Selenquecksilber.

Bei einer unter Rammelsberg's Leitung von Wilczynsky (7) ausgeführten Analyse eines flachmuschligen Kupferglanzes aus Chili wurden 21,81 pC. Schwefel, 74,71 Kupfer und 3,33 Eisen erhalten. (Vgl. bei Antimonsilber, S. 777.) Kupferglanz.

Nach B. Osann (8) enthält die braune Zinkblende vom Oberharz 0,35 bis 0,58 pC. Cadmium. Zinkblende.

Amelung (9) analysirte I. grofsblätterige haarbraune Blende von der Grube Willibald bei Ramsbeck, II. grofsblättrige und III. feinkörnige schwarzbraune Blende von

(1) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 55. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 400. — (3) Daselbst, Nr. 4, 828. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 174. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 319; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 207; Pharm. Centr. 1853, 527; J. pr. Chem. LVIII, 507; Jahrb. Miner. 1853, 601; Phil. Mag. [4] VI, 272. — (6) Vgl. Jahresbericht f. 1852, 837. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 151. — (8) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 71, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 4. — (9) Verhandl. d. nat.-hist. Vereins d. preufs. Rheinl., X. Jahrg., 225.

Zinkblende. der Grube Dörnberg bei Ramsbeck, IV. feine körnige dunkelbraune Blende von der Grube Adler bei Ramsbeck, V. dichte fast schwarze Blende von der Grube Bartenberg, VI. feinkörnige schwarzbraune Blende von der Grube Norbert bei Elpe, VII. grofsblättrige braune Blende vom tiefen Stollen der Grube Aurora, VIII. dichte dunkelbraune Blende von der Grube Juno bei Wiggeringshausen, und IX. feinkörnige tief dunkelbraune Blende von der Grube Gottesgabe bei Wülmeringshausen.

	S	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Summe
Ia	33,46	63,85	2,01	—	0,06	0,06	99,44
b	33,51	62,58	2,63	—	0,10	0,07	98,89
II	33,73	62,35	4,33	0,06	Spur	Spur	100,47
III	33,85	58,02	8,13	—	0,81	0,15	100,96
IVa	34,08	58,05	7,99	Spur	0,07	Spur	100,19
b	33,99	59,44	7,13	—	—	—	100,56
V	33,60	53,58	10,44	2,13	0,42	Spur	100,17
VI	32,26	61,07	6,69	0,34	Spur	0,14	100,50
VII	33,08	65,41	1,67	—	Spur	0,06	100,22
VIII	33,38	60,66	6,42	—	0,33	0,05	100,84
IX	33,38	58,18	8,22	Spur	0,13	0,06	99,97

Nach Karsten's Bestimmungen des Silbergehaltes auf trocknem Wege enthalten die Blenden Nr. III, V und VII 0,01, 0,17 und 0,01 pC. Silber.

Molybdänglanz. Einen Molybdänglanz aus der Umgegend von Reading in Pennsylvanien fand C. M. Wheterill (1) wie folgt zusammengesetzt :

S	Mo	Fe_2O_3	SiO_3	HO	Summe
38,19	55,72	3,49	2,28	0,29	99,97

Schwefelkies und Speerkies. A. Kenngott (2) beschrieb eine interessante Verwachsung von krystallisirtem Schwefelkies mit krystallisirtem Markasit. Dafs bei ersterem, wie Malaguti und Durocher behaupteten, das spec. Gewicht sich mit der Krystallform ändere, ist nach Kenngott (3) unrichtig, denn 12 verschiedene krystallisirte Schwefelkiese gaben bei der Wägung nahe gleiches spec. Gewicht, nämlich zwischen 5,000 und 5,028, während Malaguti und Durocher das-

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 446, aus Transact. Am. Phil. Soc. X, 345. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 293. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 392.

selbe für $\infty O \infty = 4{,}402$, für $\infty O \infty . \frac{m O n}{2} = 4{,}601$ Schwefelkies und Speerkies.
und für $\frac{m O n}{2} = 4{,}973$ bestimmten. — In einem Schwefelkies von Kearney Ore Bed, Gouverneur, St. Lawrence-County in New-York, fand C. N. Shepard (1) Nickel.

Die folgenden derben Schwefelkiese sind von Amelung (2) analysirt worden : I. von der Grube Woltenberg bei Brunskappel, II. von der Grube Kranich bei Elpe, III. von der Grube Ottilia bei Blüggelscheid, IV. von der Grube Toller Anschlag bei Brunskappel, V. von der Grube Harem bei Assinghausen, VI. von der Grube Grüne Rose bei Brunskappel, VII. von der Grube Grönebach bei Elpe, VIII. vom Neuen Ries bei Elpe, IX. von der Grube Luna bei Wülmeringhausen, und X. von der Grube Kossut bei Suttrop, alle in Westphalen.

	S	Fe	Mn	Cu	Co	As	Summe
I	51,80	46,36	1,36	Spur	0,14	0,09	99,75
II	51,44	46,37	0,54	1,00	0,09	0,61	100,05
III	51,24	48,87	0,73	Spur	0,13	Spur	99,97
IV	49,67	45,25	1,30	0,06	0,03	2,77	99,08
V	49,91	45,87	2,34	0,03	0,03	0,68	98,86
VI	51,99	46,65	2,42	0,19	0,19	—	101,44
VII	51,01	46,98	1,23	Spur	0,17	Spur	99,39
VIII	47,64	44,98	4,13	2,06	0,29	Spur	99,10
IXa	52,88	46,39	Spur	0,27	0,18	0,46	100,18
b	52,47	48,71	Spur	0,14	0,14	0,21	101,67
X	53,86	45,89	0,55	0,05	—	0,12	100,47

nebst Spuren von Nickel bei I, IV, V, VII, VIII u. IX.

Bemerkenswerth ist der Kobalt- und Arsenikgehalt der meisten dieser Kiese. Der Kupfergehalt rührt von beigemengtem Kupferkies her.

Als Chiviatit bezeichnete C. Rammelsberg (3) ein vor längerer Zeit von Brooke erhaltenes, mit Schwefelkies und Schwerspath verwachsenes Mineral, welches zu Chiviato in Peru gefunden sein soll. Es ist bleigrau, stark metallglänzend, blättrig-krystallinisch und nach drei in einer Chiviatit.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 444. — (2) Verhandl. d. nat.-hist. Ver. d. preufs. Rheinl., Jahrg. X, 222. — (3) Pogg. Ann. LXXXVIII, 320; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 81; Pharm. Centr. 1853, 499; J. pr. Chem. LVIII, 507; Instit. 1853, 292; Phil. Mag. [4] V, 457.

Chiviatit. Zone liegenden Richtungen spaltbar, besonders aber nach einer breiten Fläche, gegen welche, nach annähernden Messungen von Miller, die beiden andern Spaltungsflächen unter 153 und 133° geneigt sind. Das spec. Gew. bestimmte Rammelsberg = 6,920. Vor dem Löthrohre verhält es sich gleich dem Nadelerz. Die Analyse gab folgende Resultate :

S	Bi	Pb	Cu	Fe	Ag	Unlösl.	Summe
18,00	60,95	16,73	2,42	1,02	Spur	0,59	99,71

Rammelsberg berechnete hieraus die Formel 2 (PbS, Cu_2S) + 3 Bi_2S_3 und hob hervor, daſs hiernach das Mineral sich dem Nadelerze (= 3 (PbS, Cu_2S) + Bi_2S_3) und dem Kobellit (= 3 PbS + Bi_2S_3) nähere, so wie Klaproth's Kupferwismutherz von Wittichen, welches vielleicht 2 Cu_2S + Bi_2S_3 sei.

Carrolit. J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten von beibrechendem Kupferkies sorgfältig gereinigten Carrolit (2) von 4,85 spec. Gewicht.

	S	Co	Cu	Ni	Fe	Summe
I	41,93	37,25	17,48	1,54	1,26	99,46
II	40,94	38,21	17,79	1,54	1,55	100,03
III	40,99	37,65	19,18	1,54	1,40	100,76
Mittel	41,29	37,70	18,15	1,54	1,40	100,08

Mit Spuren von Arsenik.

Smith und Brush glauben das Mineral als einen Kobaltkies betrachten zu können, in welchem ein Theil des Kobalts durch Kupfer ersetzt wäre, und heben hervor, daſs der Carrolit das einzige Mineral sei, welches die Isomorphie des Kupfers mit Kobalt darlege. Aus dem Mittel aus obigen Analysen ergiebt sich in der That, wenn man Co, Ni und Fe = Cu berechnet, das Verhältniſs von Cu : S = 3 : 3,963 = 3 : 4, wie es die Formel RS + R_2S_3 voraussetzt; um jedoch die gedachte Isomorphie aus der Zusammensetzung des Carrolits abzuleiten, müſste zuvor auch dessen Krystallform bekannt sein.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 366; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 174; Pharm. Centr. 1854, 164. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 840.

Rammelsberg (1) hat Kenngott's (2) Vorschlag, den Zinnkies als eine Art zinnhaltigen Kupferkies und demgemäfs den von Rammelsberg im Zinnkies von Zinnwald (und von Johnston im Zinnkies von Cornwall) gefundenen beträchtlichen Zinkgehalt als unwesentlich zu betrachten, einer näheren Prüfung unterzogen, indem er sowohl die früher von ihm selbst und von Kudernatsch ausgeführten Analysen in diesem Sinne berechnete, als auch den Zinnkies von Zinnwald wiederholt analysirte, wobei das Mineral möglichst von beibrechender Zinkblende gereinigt und besondere Sorgfalt auf die Bestimmung des Schwefels verwendet wurde. Nach Abzug von beigemengtem Bleiglanz gab die Analyse folgende Resultate : Zinnkies.

S	Sn	Cu	Fe	Zn	Summe
29,05	25,65	29,38	6,24	9,68	100,00

Die Berechnung ergab, dafs das Zink nur zum kleinsten Theil dem Zinnkies in Form von Zinkblende beigemengt sein kann, sondern vielmehr als Vertreter einer entsprechenden Quantität Eisen angenommen werden mufs. Uebrigens glaubt auch Rammelsberg, dafs für den Zinnkies, der nach Kenngott's Meinung vielleicht bei genauerer Untersuchung die Form und Theilbarkeit des Kupferkieses zeigen dürfte, besser die der Spinellformel entsprechende Formel $RS + R_2S_3$ anzunehmen sei, wobei $RS = Cu_2S$, FeS, ZnS, vielleicht auch SnS, und $R_2S_3 = Sn_2S_3$ und Fe_2S_3 sein könne. Dieselbe Formel finde sich beim Kupferkies und Kobaltnickelkies, während die ältere Formel des Zinnkieses allein dastehe.

J. Rossiwall (3) fand in der Braunkohle von Fohnsdorf in Steiermark eine weiche zusammenballbare gelbe Masse, welche bei einer von C. v. Hauer ausgeführten Schwefelarsenik in Braunkohle.

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 603; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 267; Pharm. Centr. 1853, 327; J. pr. Chem. LIX, 176. — (2) Kenngott, min. Untersuchungen, I. Heft, 41. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 109; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 190.

Analyse neben 22,03 pC. in Säuren unlöslicher Substanz 49,75 Arsenik, 26,47 Schwefel, 0,73 Eisen und 1 pC. Wasser ergab. — Da sich die Aequivalente des gefundenen Arseniks und Schwefels = 1 : 2,494 verhalten, so ist die Substanz ein Gemenge von nahe gleichen Mischungsgewichten Auripigment und Realgar, von welchem letzteren sich unter der Loupe deutlich kleine Körnchen zu erkennen gaben.

Zinkenit. A. Kenngott (1) hat bei der Untersuchung der im K. K. Hof-Mineralien-Cabinet zu Wien befindlichen Zinkenite gefunden, dafs dieses Mineral nicht dem hexagonalen, sondern, wie G. Rose (2) zuerst zeigte, dem rhombischen, oder vielleicht dem monoklinometrischen System angehört. Die scheinbar hexagonalen Combinationen ∞ P 2 . P sind indessen nicht, wie G. Rose glaubte, nach ∞ P verwachsene Drillinge der rhombischenCombination ∞ P . $\infty \breve{P} \infty$. $\bar{P} \infty$, sondern Bündel eben solcher wiederholt verwachsener Drillinge, wobei die bekannte schilfartige Streifung von den einspringenden Winkeln herrührt. Dafs der Zinkenit monoklinometrisch krystallisire, schliefst Kenngott daraus, dafs er an den Krystallbündeln, wie auch an einem einfachen Krystall, die Flächen $\bar{P} \infty$ nur halbzählig fand. — Die Messung eines einfachen Krystalls gab für ∞ P, nahe mit Rose's Messungen übereinstimmend, 120° 34′ im brachydiagonalen Hauptschnitt, und für ∞ P : $\infty \breve{P} \infty$, jedoch minder genau, 119° 30′.

Für den Zinkenit von Wolfsberg fand B. Kerl (3) folgende procentische Zusammensetzung :

S	Sb	Pb	Ag	Fe	Summe
21,22	43,98	30,84	0,12	1,45	97,61

Berthierit. C. v. Hauer (4) fand in strahlig-faserigem stahlgrauem Berthierit von der Grube Neue Hoffnung Gottes bei Frei-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 557; im Ausz. Jahrb. Min. 1853, 459. — (2) Pogg. Ann. VII, 91. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 265, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 635.

berg in Sachsen 59,30 pC. Antimon, 10,16 Eisen und 30,53 Schwefel, wonach Kenngott die Formel 3 FeS + 4 SbS_3 berechnete.

Kupferwismuthglanz.

R. Schneider (1) hat gefunden, dafs das seither für Wismuthglanz gehaltene Mineral aus dem sächsischen Erzgebirge Kupferwismuthglanz ist, entsprechend dem Kupferantimonglanz von Wolfsberg am Harz. Für längsgestreifte hellgraue, in's Zinnweifse geneigte nadelförmige Krystalle aus dem Königlichen Mineralien-Cabinet in Berlin, welche als Wismuthglanz vom Tannenbaum im Schwarzenberger Revier bezeichnet waren, fand Schneider folgende Zusammensetzung :

	S	Bi	Cu	Summe
I	19,01	62,66	18,45	100,12
II	18,65	61,67	18,99	99,31

Aus dem Mittel beider Analysen ergiebt sich das Aequivalentverhältnifs von Cu : Bi : S = 1 : 0,506 : 1,992 = 2 : 1 : 4, wie es die Formel $Cu_2S + BiS_3$ voraussetzt.

Fahlerz.

Das derbe Fahlerz aus dem Rammelsberg bei Goslar hat B. Kerl (2) analysirt (vgl. I.). Ein mit dem Fahlerz verwandtes Mineral von der Mc. Mackin's mine, Cabarras-County, N.C., hat F. A. Genth (3) untersucht. Das letztere ist derb, zerbrechlich, von Härte 4,5, beinahe eisenschwarz, halbmetallisch glänzend, in dünnen Splittern mit kirschrother Farbe durchscheinend und von bräunlichrothem Strich. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, giebt Antimon- und Zinkbeschlag unter Entwickelung von Arsenikdampf und schwefliger Säure. Mit Soda auf Kohle geschmolzen giebt es ein Korn von Kupfer und Silber. Die quantitative Analyse gab die neben II stehenden Resultate, woraus Genth die Formel 5 RS + 2 $(As, Sb)_2S_3$ ableitete.

	S	Sb	As	Ag	Cu	Zn	Fe	Summe
I	25,82	28,78	—	0,67	37,95	2,52	2,24	97,98
II	25,48	17,76	11,55	10,53	30,73	2,53	1,42	100,00

(1) Pogg. Ann. XC, 166. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 109, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 83; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 273.

Fahlerz.

Genth hält das Mineral für neu, stellt dasselbe aber vorläufig zum Fahlerz, bis der Besitz gröfserer Quantitäten wiederholte Untersuchungen ermöglicht.

Polybasit.

Bei der Analyse des krystallisirten Polybasits aus Cornwall erhielt Joy (1) folgende Resultate :

S	As	Sb	Ag	Cu	Fe	Summe
15,87	3,41	5,46	72,01	3,36	0,34	100,45

Sprödglaserz.

B. Kerl (2) erhielt bei der Analyse des krystallisirten Sprödglaserzes von der Grube Andreaskreuz zu Andreasberg folgende Resultate :

S	Sb	Ag	Fe	Summe
16,51	15,79	68,38	0,14	100,82

Rothgültigerz.

A. Kenngott (3) hat eine interessante Einschachtelung eines Skalenoëders von Rothgültigerz in ein hexagonales Prisma desselben Erzes beschrieben (wie deren auch an Kalkspath von Andreasberg beobachtet sind). Das Skalenoëder steht in dem Prisma so, dafs die Hauptschnitte beider Formen zusammenfallen.

Voltzin.

Auf dem Geistergang der Eliaszeche zu Joachimsthal hat J. F. Vogl (4) Voltzin entdeckt. Er erscheint dort ähnlich wie zu Pont-Gibaud neben Glaserz und Rothgülden auf Drusen in Zinkblende und Bleiglanz in Form von strohgelben, grünlichweifsen bis braunrothen, halbdurchsichtigen diamantartig glänzenden Halbkugeln und stalaktitischen Ueberzügen, von Härte 3,5 und von 3,5 bis 3,8 spec. Gewicht. Bei einer von J. Lindacker ausgeführten Analyse wurden 69,08 pC. Zink und 27,47 Schwefel erhalten, was zu der Formel 4 ZnS + ZnO führt.

Wasserfreie Oxyde. Kupferblüthe und Rothkupfererz.

A. Kenngott (5) hat sich bei wiederholter Untersuchung der Kupferblüthe überzeugt, dafs dieselbe weder dem hexagonalen, noch, wie G. Rose glaubt (6), dem regel-

(1) Joy, miscellan. chim. researches, Göttingen 1853, S. 21; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 194. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 228, aus d. berg- und hüttenm. Ztg. 1853, Nr. 2. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 609. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 220. — (5) Wien. Acad Ber. XI, 757. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 846.

mäfsigen System, sondern, wie er selbst schon früher fand (1), dem rhombischen, oder vielleicht dem monoklinometrischen System angehört. An allen Handstücken von Rheinbreitbach aus dem K. K. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien sind die feinen Nädelchen rechtwinklige vierseitige Prismen, deren beiderlei Flächenpaare sich unter einander durch verschieden starken Glanz bestimmt unterscheiden. An einzelnen derselben fand er auch die an der Kupferblüthe von Nischnei Tagilsk beobachteten Prismenflächen wieder. Die von G. Rose beschriebenen Verzerrungen am Rothkupfererz aus Sibirien hat auch Kenngott gefunden; die feinen Nadeln desselben sind jedoch auch nach Farbe und Oberflächenbeschaffenheit von denen der Kupferblüthe verschieden. Kenngott behauptet demnach fortwährend die Dimorphie des Kupferoxyduls, vorausgesetzt, dafs die Kupferblüthe überhaupt Kupferoxydul sei. Kupferblüthe und Rothkupfererz.

An einem sehr gut spiegelnden Rutilkrystall aus Brasilien fand N. v. Kokscharow (2) unter Anwendung von zwei Fernröhren P in allen 4 oberen Polkanten = 123° 7′ 30″, wonach der Rutil bestimmt dem tetragonalen System angehört, was von einigen Mineralogen wegen kleiner Abweichungen bezweifelt wurde. Aus diesem Winkel berechnete Kokscharow die Mittelkante von P = 84° 40′ 2″ und die Axe = 0,64418. Bei der Messung mehrerer Krystalle aus der Nikolajew'schen Goldseife am Ural, wobei nur Ein Fernrohr angewandt wurde, fand Kokscharow die Polkante von P = 123° 8′ 0″, diejenige von P∞ = 134° 57′ 45″, die Neigung von P∞ : P∞ im Poleck = 114° 25′ 37″ und die Neigung von 3 P $\frac{3}{2}$ zu P∞ = 138° 16′ 20″, zu P = 154° 0′ 0″ und zu 3 P $\frac{3}{2}$ über die Polkante von P∞ gemessen = 51° 29′ 45″. — An diesen Krystallen fand Kokscharow auch die bisher nicht beobachtete Pyramide P 3. Rutil.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 727. — (2) N. v. Kokscharow, Materialien zur Mineralogie Rufslands, St. Petersburg 1853, 50, aus d. Verhandl. d. k. k. miner. Gesellschaft, 1852 bis 1853, besonders abgedruckt; im Ausz. Pogg. Ann. XCI, 154; Instit. 1854, 111.

Anatas. An einem kleinen braunen Anatas von der Form P, $\frac{1}{7}$ P (bisher noch nicht beobachtet), P ∞, 3 P ∞, 0 P aus der Atljansker Goldseife fand N. v. Kokscharow (1) die Polkanten von P = 97° 50′, die von $\frac{1}{7}$ P = 152° 22′, P∞ = 58° 45′ über dem Poleck und P : P ∞ = 138° 56′.

Eisenglanz. In seiner sehr werthvollen, von vortrefflichen Zeichnungen begleiteten Zusammenstellung der in Rufsland vorkommenden Mineralien hat N. v. Kokscharow (2) neben der Beschreibung der in Rufsland am Eisenglanz vorkommenden Formen und Combinationen derselben auch einige neue, mit gewohnter Schärfe an Krystallen aus Rufsland, Elba und vom Vesuv ausgeführte Messungen mitgetheilt. Die an russischen Krystallen beobachteten Formen sind : + R (in den Goldseifen der Polewsky'schen Grube auch in Durchkreuzungszwillingen mit parallelen Hauptaxen), − $\frac{1}{2}$ R, + $\frac{1}{4}$ R, + $\frac{1}{16}$ R, $\frac{4}{3}$ P 2, $\frac{1}{5}$ R^3, $\frac{2}{5}$ R^3, ∞ P 2 und 0 R. Die Messung ergab für R die Polkanten = 86° 0′ 0″ und die Mittelkanten = 93° 59′ 32″ (Vesuv), für R : 0 R 122° 24′ (Vesuv), für $\frac{4}{3}$ P 2 die Polkanten = 128° 0′ 26″ und die Mittelkanten = 122° 24′ 30″ (Elba), für $\frac{1}{5}$ R^3 die stumpferen Polkanten = 155° 47′ 50″ und die schärferen Polkanten = 130° 24′ 45″ (Ural) (3), und für $\frac{2}{5}$ R^3 die Neigung gegen $\frac{4}{3}$ P 2 = 170° 15′ bis 20′ und die gegen + R = 163° 38′ bis 40′ (Elba).

Nach Forster und Whitney (4) kommt am Obersee Eisenglanz im Gemenge mit Magneteisen vor. In einem derben Handstück fanden sich 68,07 Eisen, 29,46 Sauerstoff und 2,89 Unlösliches; in einem blättrigen Handstück 69,09 Eisen, 29,09 Sauerstoff und 1,64 Unlösliches, und in einer feinkörnigen Varietät 70,22 Eisen, 29,53 Sauerstoff und 0,20 Unlösliches.

(1) N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 44. — (2) N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 3. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 761. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 444, aus Forster and Whitney, Report on the Lake Superior Land-District, II, 50 bis 77.

Titaneisenerz (Ilmenit). Nach Kokscharow (1) sind die gröfseren Ilmenitkrystalle stets krummflächig und auch die kleinsten Krystalle sind nie vollkommen ebenflächig und zu genauen Messungen brauchbar. An den besten Kryställchen aus der Mineraliensammlung von P. A. Kotschubey in Petersburg bestimmte er R = 86° 0′ in den Polkanten und 94° 0′ in den Mittelkanten, R : 0 R = 122° 10′ bis 25′ und − 2 R : 0 R = 107° 24′ bis 36′. — Es kommen vor die Formen + R, − ½ R, + ¼ R, − 2 R, + ⅓ (⁴/₃ P 2), − ⅓ (⁴/₃ P 2), ∞ P 2 und 0 R.

Korund. An Korundkrystallen aus der Gegend des Dorfes Selaninka nördlich von Slatoust hat Kokscharow (2) eine bisher nicht bekannte hexagonale Pyramide zweiter Ordnung gefunden, deren Neigung gegen 0 R er = 94° 35′ und gegen ⁴/₃ P 2 = 155°45′; jedoch nur annähernd bestimmte, und welche demnach 9 P 2 ist. Sie erscheint in den Combinationen mit andern Formen, von welchen nach Kokscharow am russischen Korund noch + R, 4 P 2, ∞ P 2 und 0 R vorkommen, theils untergeordnet, theils vorherrschend. — An einem Krystall aus China bestimmte Kokscharow die Neigung von R : 0 R = 122° 25′.

Quarz (Feuerstein). A. Kenngott (3) beschrieb eine dem Erbsenstein entsprechende kugelige Bildung von Quarz, desgleichen eine eigenthümliche gestörte Krystallbildung desselben (4). Wegen Feuerstein vgl. auch bei Opal, S. 790.

Beckit. Nach A. Kenngott (5) ist der Beckit (6) von Paynton in Devonshire nichts als eine verkieselte Koralle.

Antimonoxyd (Senarmontit). A. Kenngott (7) hat das octaëdrische Antimon-Oxyd (8) (Senarmontit), schon ehe das Vorkommen zu Ain el Bebbouch bekannt war, auf schwarzem Grauwacken-

(1) N. v. Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 787), 17. — (2) Ebendaselbst, 24. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 605; XI, 294 u. 387. — (4) Daselbst XI, 756. — (5) Wien. Acad. Ber. X, 292. — (6) Dufrénoy, Traité de min. III, 750. — (7) Wien. Acad. Ber. IX, 587. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1851, 762.

schiefer von Perneck bei Bösing in Ungarn gefunden, in Begleitung von rhombischem Antimonoxyd (Antimonblüthe), Arsenikblüthe und Roth-Spiefsglanzerz. Die wasserhellen glasartigen glänzenden Krystalle sind vollkommen spaltbar nach O, auf den Spaltungsflächen etwas perlmutterglänzend, haben die Härte fast = 2, und sind so glattflächig, dafs ihre Winkel auf dem Reflexionsgoniometer gemessen werden konnten.

Wasserhaltige Oxyde. • Opal.

C. v. Hauer (1) fand in milchweifsem Opal von Kaschau in Ungarn 92,16 pC. Kieselsäure, 3,22 kohlens. Eisenoxydul, 0,50 kohlens. Kalk und 4,31 pC. Wasser; J. L. Smith (2) in einem Opal aus der Nähe von Harmanjick in Kleinasien 92,00 pC. Kieselsäure, 3,00 Magnesia und 4,15 pC. Wasser. Hinsichtlich des weifsen porösen Kieselabsatzes aus den heifsen vulkanischen Quellen von Taupo in Neuseeland vergl. S. 719.

Die Darstellung krystallisirter, aber dennoch in Kalilauge löslicher Kieselsäure (vgl. S. 350) gab Fremy (3) Veranlassung, auch die natürlich vorkommenden Varietäten der Kieselsäure in dieser Hinsicht, sowie auf ihren Wassergehalt zu prüfen. Da er fand, dafs Feuerstein, den er zum Quarz zählt, leichter von Kalilauge angegriffen wird, als Chalcedon, so nimmt er darin, wie es scheint nicht genau mit den von Fuchs erhaltenen Resultaten bekannt, eine besondere Art von Kieselsäure an, welcher die Fähigkeit zukomme, gleich der glasigen arsenigen Säure allmählig krystallinisch zu werden und so die weifse Rinde zu bilden, die man oft an Feuerstein findet. Der Hyalith ist nach seiner Ansicht wasserfreie amorphe Kieselsäure, und der Opal Kieselsäurehydrat, aber von nicht constanter Zusammensetzung, da 12 von ihm untersuchte Varietäten von 3,6 pC. bis zu 13,8 pC. Wasser beim Glühen gaben.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 397. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 435. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 327.

Brucit von Texas wurde analysirt von J. L. Smith und G. J. Brush (1) (Analyse I und II), sowie schon früher von H. Wurtz (2) (Analyse III). Der letztere analysirte auch den Nemalit (Analyse IV und V), und fand gleich Whitney und Rammelsberg (3), dafs dieses Mineral Brucit ist, in welchem ein Theil der Magnesia durch Eisenoxydul ersetzt ist. Brucit. (Nemalit.)

	MgO	FeO	MnO	CO_2	HO	Summe
I	66,30	0,50	Spur	1,27	31,93	100,00
II	66,25	1,00		Spur	32,75	100,00
III	69,11	0,47	—	—	30,42	100,00
IV	66,05	5,63	—	—	30,13	101,81
V	66,11	5,72	—	—	—	—

Im Hydrargillit von Villa Rica in Brasilien fand C. v. Hauer (4) 64,35 pC. Thonerde und 35,65 pC. Wasser, nebst Spuren von Phosphorsäure (5). Nach A. Kenngott (6) ist der Felsöbanyt identisch mit dem Hydrargyllit. Hydrargillit. (Gibbsit.)

J. L. Smith und G. J. Brush (7) analysirten zwei sorgfältig gewählte Proben Gibbsit vom Originalfundort bei Richmond.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	SiO_3	PO_5	MgO	Summe
I	64,24	Spur	33,76	1,33	0,57	0,10	100,00
II	63,48	Spur	34,68	1,09	Spur	0,05	99,30

Es ergiebt sich aus diesen Analysen, dafs, wie schon B. Silliman d. j. gezeigt, der reine Gibbsit gar keine Phosphorsäure enthält, von welcher Hermann bekanntlich bis zu 37 pC. in den von ihm analysirten, offenbar unreinen Handstücken fand (8).

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 214; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 166; Pharm. Centr. 1853, 361. — (2) Dana's System of Miner., 3. edit., 682; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 171. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 733; f. 1850, 707. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 2, 397. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 707. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 294. — (7) Sill. Am. J. [2] XVI, 51; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 281; Pharm. Centr. 1853, 823. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216; f. 1849, 775; f. 1851, 763.

Diaspor.

A. Damour (1) analysirte Diaspor von 3,464 spec. Gew. aus diamantführendem Sande von Bahia.

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	HO	Summe
84,02	0,68	0,48	14,59	99,72

In den im k. k. Hofmineraliencabinet zu Wien befindlichen Handstücken des blätterigen Diaspors vom Ural hat A. Kenngott (2) gut meſsbare Krystallblättchen gefunden. Sie haben im Wesentlichen gleiche Krystallform mit dem Diaspor von andern Fundorten, und stellen Combinationen der stark vorherrschenden Fläche $\infty \breve{P} \infty$ mit ∞P, einem neuen Prisma $\infty \bar{P}\ 10$ und einem gleichfalls neuen Doma $^9/_4\ \bar{P} \infty$ dar. Für ∞P fand Kenngott 129°32′, für $\infty \breve{P}\ 10$ 23°16′ und für $^9/_4\ \bar{P} \infty$ 111°44′, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Nach einer von Kenngott mitgetheilten Zusammenstellung der von Hauy, Phillips, Haidinger, Marignac (3) und Dufrénoy (4) erhaltenen Resultate kommen auſser den obigen Formen am Diaspor überhaupt noch vor die Formen : P, $2 \breve{P}\ 2$, $9 \breve{P}\ 9$, $\infty \breve{P}\ ^5/_3$, $\infty \breve{P}\ 2$, $\infty \breve{P}\ 3$, $\infty \breve{P}\ 4$, $2 \bar{P} \infty$ und 0 P, auf eine von Haidinger beobachtete Pyramide als Grundgestalt bezogen mit Winkeln von 151° 54′ im brachydiagonalen Hauptschnitt, 117° 24′ im makrodiagonalen Hauptschnitt und 69° 58′ im basischen Schnitt, woraus sich das Verhältniſs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,296 : 1 : 0,467 ergiebt.

Nadeleisenstein.

Die Isomorphie des Diaspors mit dem Nadeleisenstein, an welchem Kenngott (5) das bisher nicht beobachtete Prisma $\infty \breve{P}\ 4$ fand, hat derselbe näher nachgewiesen.

Lepidokrokit.

Im Lepidokrokit von Siegen fand Rammelsberg (6) 85,53 pC. Eisenoxyd und 2,27 pC. Manganoxyd auf 12,20 pC. Wasser, und glaubt, daſs das Mineral eine Verbindung oder vielleicht nur ein Gemenge der beiden Hydrate Fe_2O_3,

(1) Instit. 1853, 77; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 598. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 610. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1164. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 708; f. 1851, 763. — (5) Wien. Acad. Ber. IX, 618. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 73.

HO und Fe_2O_3, 3 HO sei, da sich das Sauerstoffverhältnifs von HO : R_2O_3 sowohl aus obiger Analyse, als auch aus denen von Kobell und Schnabel nicht = 1 : 3, sondern = 1 : 2,43 bis 2,62 ergiebt.

A. Müller (1) hat in einem sehr kleinkörnigen Bohnerz, welches auf einem Lager bei Eschwege vorkommt, Vanadin gefunden. Die Analyse abgesiebter gewaschener Körner ergab folgende Zusammensetzung : Brauneisenstein.

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	KO	HO	SiO_3	PO_5	AsO_5	VO_3	Summe
67,8	8,5	2,8	0,8	0,7	0,3	10,3	7,9	2,3	0,1	0,1	101,6

nebst Spuren von Chrom, Molybdän und Kupfer.

Hinsichtlich des daraus dargestellten Eisens vgl. S. 720 f.

Ein dichter, zum Theil geradstänglicher Psilomelan von Elgersburg gab bei der Untersuchung in Rammelsberg's (2) Laboratorium folgende Resultate : Manganate, Ferrate, Uranate, Aluminate. Psilomelan.

MnO	O	BaO	KO	SiO_3	Summe
76,08	15,36	4,16	3,71	0,83	100,14

Bei der approximativen Analyse eines zum Theil in Octaëdern und Rautendodecaëdern krystallisirten Magneteisensandes von 4,43 spec. Gew. vom Val del Bove am Aetna erhielt Sartorius von Waltershausen (3) 92,19 pC. Eisenoxyd und 12,37 pC. Titansäure. Magneteisen.

Das von Breithaupt als Schwer-Uranerz bezeichnete Uranpecherz von Przibram in Böhmen ist von C. v. Hauer (4) analysirt worden. Die hierzu verwendete Probe war zwar von feinen weifsgrauen Blättchen durchzogen, welche Schwefel, Blei und Antimon enthielten, im Uebrigen aber homogen. Das von Breithaupt = 8,026 bestimmte spec. Gew. fand Hauer nur = 7,746 bis 7,791. Die Härte bestimmte Kenngott = 5,5 bis 6, während er die Härte des leichteren Erzes von Joachimsthal nur = 4,5 bis 5,5 fand. Er sieht in diesen Abweichungen eine Bestätigung seiner Uranpecherz.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 127; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 63. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 196. — (3) Sartorius von Waltershausen, über die vulk. Gest. in Sicilien u. Island, Göttingen 1853, 120. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 391; Pharm. Centr. 1854, 384.

Uranpecherz. Ansicht, dafs bei Verbindungen isomorpher Substanzen dem gröfseren Gewicht eine gröfsere Härte entspreche (1). Beim Glühen an der Luft nahm das Mineral um 1,42 pC. an Gewicht zu und wurde schwer löslich in Säuren.

	$UO+U_2O_3$	PbO	FeO	Sb	S	SiO_2	CaO	MgO	HO	CO_2	Summe
I	80,69	6,21	2,89	1,93	1,06	1,93	3,00	0,57	0,40	0,79	99,47
II	80,35	5,93	2,83	2,26	1,30	1,65	2,95	0,71	0,56	1,00	99,54

Bei einem späteren Versuch bestimmte Hauer (2) mittelst einer Lösung von übermangans. Kali das Verhältnifs des Uranoxyduls zum Uranoxyd = 1 : 3.

Pleonast. In Pleonast aus den Gruben bei Tunaberg fand A. Erdmann (3) 62,95 pC. Thonerde, 23,46 Eisenoxydul und 13,03 Magnesia nebst Spuren von Manganoxydul.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Staurolith. Am Staurolith vom St. Gotthard fand E. J. Chapman (4) die Neigung von $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 115^\circ 44'$, woraus sich für ∞P im brachydiagonalen Hauptschnitt der Winkel von $128^\circ 32'$ ergiebt, wie denselben bis auf einen Unterschied von 10′ auch Kenngott (5) bestimmte. Chapman glaubt, dafs dieser Winkel am Staurolith je nach dessen Gehalt an Eisenoxyd oder Thonerde zwischen $128^\circ 30'$ und $129^\circ 30'$ variire.

Andalusit. A. Damour (6) analysirte brasilianischen Andalusit von seltener Reinheit. Derselbe stellte grünlichem Turmalin ähnliche rundliche durchsichtige Körner dar, worunter sich auch Krystall-Bruchstücke von der Form $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P$ befanden, welche sehr deutlichen Trichroïsmus zeigten, nämlich in der Richtung der Brachydiagonale olivengrün, in der Richtung der Makrodiagonale blafsgrün und in der Richtung der Hauptaxe hyazinthroth. Kleine Bruchstücke erschienen gleichförmig rosenroth. Die Analyse gab folgende Resultate :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 827. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 1, 186. — (3) Jahrb. Miner. 1853, 705 und Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 226, aus A. Erdmann, miner. u. geolog. Beschreibung der Gegend von Tunaberg, Stockholm, 1849. — (4) Phil. Mag. [4] VI, 115. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 735. — (6) Ann. min. [5] V, 53; J. pr. Chem. LXII, 234.

Andalusit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
I	36,75	61,15	1,54	99,44
II	37,32	61,74	0,81	99,87

Aus dem Mittel dieser Analysen ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $R_2O_3 : SiO_3 = 9 : 6,13$, also genau wie es die Formel $3 R_2O_3, 2 SiO_3$ voraussetzt.

Disthen. (Monrolit.) (Wörthit.)

Nachdem G. J. Brush (1) schon früher in dem von Silliman d. j. als Monrolit bezeichneten Mineral nur 1 pC. Wasser gefunden und J. D. Dana dasselbe gleich dem Wörthit als eine Varietät des Disthen's aufführte, hat Brush jetzt in Gemeinschaft mit J. L. Smith (2) gezeigt, dafs das Mineral in der That nichts anderes ist als Disthen, welchem feine Quarzblättchen beigemengt sind. Sorgfältig hiervon gereinigte Proben gaben bei der Analyse (I und II) folgende Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Glühverlust	Summe
I	37,20	59,02	2,08	1,08	99,38
II	37,08	61,90		0,85	99,78
III	37,60	60,40	1,60	—	99,60

Ein sehr schöner weifser Disthen ergab bei der gleichfalls von Brush und Smith (3) ausgeführten Analyse die neben III stehende Zusammensetzung. Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnifs von $R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 0,6943$, welches genau der Formel $3 R_2O_3, 2 SiO_3$ entspricht.

Bamlit.

Nach A. Kenngott (4) krystallisirt der Bamlit in rhomboidischen Prismen, deren scharfe Kanten schwach abgestumpft und deren Flächen eine verticale Streifung zeigen, sowie eine stärkere, fast horizontale, welche wahrscheinlich von einem die Hauptaxe schief schneidenden Blätterdurchgang herrührt. Das Mineral ist in dünnen Fasern durchsichtig, blafsgrünlich und hat die Härte 5.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon.

N. J. Berlin (5) analysirte braunen Zirkon von 4,2 spec. Gew. aus der Nähe von Brevig (I), und C.

(1) Dana's Syst. of Min., 3. edit., 317. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 49; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 280; Pharm. Centr. 1853, 822. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 177; Pharm. Centr. 1854, 166. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 288. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 162; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 269.

Zirkon.

M. Wetherill (1) desgleichen von 4,595 spec. Gew. aus der Umgegend von Reading in Pennsylvanien (II).

	SiO_2	ZrO	Fe_2O_3	HO	Summe
I	33,48	65,97 *)	—	0,70	100,10
II	34,07	63,50	2,02	0,50	100,09

*) verunreinigt durch Eisenoxyd.

Wollastonit.

Nach J. D. Dana (2) zeigt sich der Wollastonit als isomorph mit dem Pyroxen, wenn man die Klinodiagonale des ersteren als Hauptaxe und die von Brooke und Miller mit e und e' bezeichneten Flächen als ∞ P annimmt.

Augit und Salit. (Hudsonit.)

W. Sartorius von Waltershausen (3) analysirte schwarzen krystallisirten Augit von 2,886 spec. Gew. (I) aus dem Tuff des Monte Rosso bei Nicolosi am Aetna, dunkelgrünen Augit (II) von 3,228 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna, hell lauchgrünen Augit (III) von 3,204 spec. Gew. von demselben Fundorte, und schwarzgrünen Augit (IV) von Selfjall in Island; Breidenstein (4) Augit von 2,938 spec. Gew. (V) von Schima und einen bereits veränderten Augit (VI) von 2,90 spec. Gew. aus dem Laacher See; G. Bischof (5) Augit von demselben Fundort (VII); Frölich (6) braunen Salit (VIII) von Fürstenberg bei Schwarzenberg; Ch. Sainte-Claire Deville (7) Augit von Teneriffa (IX), und J. L. Smith und G. J. Brush (8) den von Beck als Hudsonit (9) bezeichneten schwarzen Augit (X und XI). K. C. v. Leonhard (10) machte Mittheilungen über künstlichen Augit und stellte die hierauf Bezug habenden früheren Beobachtungen zusammen.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 443, aus Transact. Am. Phil. Soc. X, 346. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 449. — (3) Ueber d. vulk. Gest. (vgl. S. 793), 107. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 60. — (5) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1420; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 60. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 62. — (7) Daselbst, 5. Suppl., 60 u. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. V, 688, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Étud. géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848. — (8) Sill. Am. J. [2] XVI, 369; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 175; Pharm. Centr. 1854, 165. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1850, 712. — (10) Jahrb. Min. 1853, 641.

Augit und Salit. (Hudsonit.)

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
I *)	47,68	6,73	11,39	0,21	20,87	12,89	—	—	0,28	100,00
II	49,68	5,22	10,74	—	18,44	14,73	—	—	0,51	99,30
III	51,69	4,38	4,24	—	18,02	21,10	—	—	0,49	99,92
IV	49,87	6,04	5,92	—	21,99	16,16	—	—	—	99,98
V	51,12	3,38	6,30	2,63	23,54	12,82	—	—	—	99,79
VI	50,03	3,72	8,78	0,15	22,85	13,48	—	—	—	99,01
VII	50,83	2,16	13,50	7,56	21,73	3,42	0,38	0,98	—	100,56
VIII	48,52	5,47	21,93	7,14	13,48	1,26	—	—	1,88	99,68
IX	48,05	4,18	23,41	—	14,96	9,40	—	—	—	100,00
X	39,30	9,78	30,40	0,67	10,39	2,98	1,66	2,48	1,95	99,61
XI	38,58	11,05	30,57	0,52	10,32	3,02	4,16		1,95	100,17

*) Mittel aus drei Analysen.

Rhodonit. (Fowlerit.)

Der bereits von Hermann (1) so wie von Rammelsberg (2) analysirte Fowlerit von Sterling in New-Jersey ist auch von W. Camac (3) analysirt worden :

SiO_3	MnO	FeO	ZnO	CaO	MgO	Al_2O_3	KO	Summe
44,50	25,37	11,00	4,15	9,66	5,27	0,67	0,60	101,22

Camac nimmt an, dafs Kali und Thonerde als Feldspath dem Mineral beigemengt gewesen seien.

Bronzit.

Th. Garrett (4) analysirte breitblätterigen Bronzit (I) aus dem Serpentin von Texas, und Kjerulf (5) unter G. Bischof's Leitung die durchsichtigen grünen, im reflectirten Lichte öfters blau erscheinenden Körner (IIa, b) aus einer Olivinkugel aus dem Dreiser Weiher in der Eifel.

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
I	55,45	1,12	—	9,60	0,98	—	31,83	—	98,98
II a	55,75	4,21	1,07	5,72	—	4,88	25,97	0,42	97,97
b	58,78 *)	3,84	1,03	5,18	—	3,87	26,88	0,42	100,00

*) aus dem Verlust bestimmt.

G. Bischof verglich die grünen Körner mit dem Bronzit von der Seefeldalpe in Tyrol, und hebt es als bemerkenswerth hervor, dafs Berzelius in Meteorsteinen ebenfalls ein augitisches Mineral neben Olivin fand.

Aegyrin.

A. Kenngott (6) fand am Aegyrin vom Langesund-Fjord bei Brevig übereinstimmend mit Breithaupt (7)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 738. — (2) Jahresber. f. 1852, 854. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 418; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 343. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 362. — (5) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1495. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 614. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1850, 712.

$\infty P = 92^{\circ}30'$ bis $93^{\circ}15'$ und $\infty P : (\infty P \infty) = 133^{\circ}$ bis $133^{\circ}30'$. Deutliche Spaltbarkeit fand er nur nach ∞P.

Hornblende. (Cummingtonit und wasserhaltiger Anthophyllit).

W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte schön schwarze krystallisirte Hornblende von 2,893 spec. Gew. (I) und eine andere Varietät derselben (II) aus der Fiumara von Mascali am Aetna, so wie Bruchstücke eines fast fufsgrofsen Krystalls von 3,234 spec. Gew. vom Rande des Zoccolaro im Val del Bove am Aetna (III).

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
I	43,83	9,26	21,79	—	12,05	11,69	0,83	99,45
II	39,74	15,29	14,39	1,06	12,99	13,01	1,01	97,49 *)
III	40,90	13,68	17,47	Spur	13,44	13,19	0,85	99,53

*) Der Verlust wahrscheinlich von nicht näher nachgewiesenen Alkalien herrührend.

Nach J. L. Smith und G. J. Brush (2) sind Dewey's (3) Cummingtonit und Thomson's (4) wasserhaltiger Anthophyllit Varietäten von Hornblende. Originalhandstücke von beiden gaben bei der Analyse, der erstere die neben Ia und b, der letztere die neben IIa und b stehenden Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	NaO	HO	Summe
Ia	50,09	0,95	32,07	1,50	10,29	0,75	3,04	99,69
b	50,74	0,89	33,14	1,77	10,31	0,54	3,04	100,43
IIa	58,20	Spur	8,46	—	28,96	0,88	2,26	98,76
b	58,47	Spur	9,06	—	29,71	0,88	2,26	100,38

nebst Spuren von Kalk in I und von Kali in I und II.

Olivin.

W. Sartorius von Waltershausen (5) analysirte einen gelblich-grünen krystallisirten Olivin (Ia, b) von 3,334 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna; A. Erdmann (6) einen sehr eisenreichen Olivin, welcher als wesentlicher Gemengtheil im Eulysit bei Tunaberg vorkommt (II); Ch. Sainte-Claire Deville (7) einen Olivin von 3,38 spec. Gew. aus doleritischer Lava von der

(1) W. S. v. Waltershausen, über die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 111 bis 114. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 48; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 279; Pharm. Centr. 1853, 821 u. 822. — (3) Am. J. Sci. VIII, 59. — (4) Thomson, Min., I, 209. - (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 116. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 180 aus k. Vet. Acad. Handl., 1848, 15. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 179 u. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. V, 693, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848.

Insel Fogo (III), und Kjerulf (1) unter G. Bischof's Leitung gelben Olivin aus einer Olivinkugel aus dem Dreiser Weiher in der Eifel (IV). Olivin.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NiO	HO	Summe
Ia	40,95	0,64	10,53	—	—	46,80	0,19 *)	0,89	100,00
b	41,01	0,64	10,06	—	—	47,27	0,19	1,03	100,20
II	29,34	1,21	54,71	8,39	3,07	3,04	—	—	99,76
III	40,19	0,80	15,27	2,27	5,12	35,70	—	—	99,35
IV	42,21	0,18	8,03	—	—	49,29	—	0,12	99,83 †)

*) nebst Spuren von Kobalt. — †) nebst 0,004 Chromoxyd.

Nr. II giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 = 3 : 2,89 und nähert sich am meisten dem Fayalit. (Nr. II und III hier nachträglich zum Jahresber. f. 1847 u. 1848.)

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Dichroït.

In Dichroït von Ceylon beobachtete A. Kenngott (2) ähnliche Einschlüsse feiner Theilchen von Eisenglanz oder Nadeleisenstein, wie im Sonnenstein (vgl. Sonnenstein).

Epidot.

Wandel (3) analysirte unter Rammelsberg's Leitung braunen Epidot von Auerbach an der Bergstrafse.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
41,59	22,04	16,04	18,68	3,21	101,56

Allanit.

E. L. Reakirt (4) hat im Allanit von Orange-County in New-York einen von T. H. Garrett (5) geläugneten Gehalt von Cerium und Lanthan nachgewiesen.

Idokras. (Heteromerit.)

Für den von Hermann als Heteromerit bezeichneten Idokras von Slatoust am Ural fand C. v. Hauer (6) nachstehende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
43,29	23,17	6,10	23,78	3,05	99,39

Granat. (Polyadelphit.)

Nach Untersuchungen, welche Rammelsberg (7) von Weber (I) und von Baumann (II) ausführen liefs, ist Thomson's Polyadelphit von Franklin in New-Jersey nichts anderes als ein Granat. — Braunen Granat von Killiney bei Dublin (III) und braunrothen Granat von Haddam

(1) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1495. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 299. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 106. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 274. — (5) J. D. Dana's System of Min., 3. edit. 681. — (6) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 155. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 193.

Granat. (Polyadelphit.) in Connecticut (IV) von 3,983 spec. Gew. analysirte J. W. Mallet (1), und einen eben so gefärbten Granat von 4,275 spec. Gew. von demselben Fundort (V) hat Rammelsberg (2) analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
I	34,83	1,12	28,73	—	8,82	24,05	1,42	98,97
II	35,47	3,10	28,55	—	5,41	26,74	2,13	101,40
III	37,80	21,13	—	34,83	—	1,53	4,46	99,75
IV	34,96	19,72	—	17,04	27,36	0,20	—	99,28
V	36,16	19,76	—	11,10	32,18	0,58	0,22	100,00

Aus Nr. I ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3,09 : 3 : 6,05 = 1 : 1 : 2, wie es die Granatformel voraussetzt.

Euklas. Bei der Analyse eines vollkommen durchsichtigen blafsberggrünen Euklases von 3,036 spec. Gew. erhielt J. W. Mallet (3) nahe dieselben Resultate, wie Berzelius.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	SnO_2	Summe
44,18	31,87	1,31	21,43	0,35	99,14

Beryll. J. W. Mallet (4) analysirte auch Beryll von Killiney bei Dublin.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	Summe
66,13	17,87	1,62	13,09	98,71

Elaeolith. J. L. Smith und G. J. Brush (5) analysirten den derben fleischfarbigen Elaeolith von Magnet-Cove in Arkansas, N. Am., in welchem der Ozarkit (derber Thomsonit, vgl. diesen) eingewachsen vorkommt. Die Härte bestimmten sie = 6 und das spec. Gew. = 2,65.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
44,46	30,97	2,09	0,66	15,61	5,91	0,95	100,65

Wernerit. (Mejonit.) (Skapolith.) (Glaukolith.) (Nuttalit.) Gerhard vom Rath (6) hat in Rammelsberg's Laboratorium die zur Familie des Wernerits gehörigen Mineralien einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, in der Absicht, sowohl deren ursprüngliche Zussammensetzung

(1) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 124. — (2) Daselbst, 124. — (3) Phil. Mag. [4] V, 127; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 327; J. pr. Chem. LVIII, 447; Edinb. Phil. J. LVI, 103; Sill. Am. J. [2] XV, 442. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 66. — (5) Sill. Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 177; Pharm. Centr. 1854, 167. — (6) Pogg. Ann. XC, 82 u. 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 211; Pharm. Centr. 1853, 740 u. 757; J. pr. Chem. LX, 378 u. 444; Edinb. Phil. J. LVII, 124.

durch die Analyse möglichst frischer unveränderter und reiner Handstücke festzustellen, als auch durch die Analyse mehr oder weniger verwitterter Wernerite, so wie von Pseudomorphosen nach Wernerit (vgl. Pseudomorphosen), die bei der Verwitterung und Umwandlung stattfindenden chemischen Vorgänge zu ermitteln. — Analysirt wurden folgende Varietäten : Wernerit. (Mejonit.) (Skapolith.) (Glaukolith.) (Nuttalit.)

A. Unveränderte : 1) Mejonit aus körnigem Kalkstein vom Monte Somma in vollkommen durchsichtigen, nach ∞ P ∞ unvollkommen, nach 0 P undeutlich spaltbaren Krystallen. Vor dem Löthrohr schmolz er unter starkem Schäumen zu farblosem blasigem Glas, und von Chlorwasserstoffsäure wurde das Pulver unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt. — 2) Derber kantendurchscheinender bläulichweifser Skapolith von Malsjö bei Karlstadt in Wermeland, von Härte etwas unter 6 und unter Aufschäumen zu weifsem blasigem Glas schmelzend. — 3) Derber, jedoch deutlich nach ∞ P spaltbarer, weifser, stark durchscheinender und perlmutterglänzender Skapolith vom gleichen Fundort, von Härte 6. — 4) Derber bläulichweifser Glaukolith vom Baikalsee, nach ∞ P und ∞ P ∞ undeutlich spaltbar und vor dem Löthrohr unter Aufschäumen leicht schmelzbar, von Härte 5,5. — 5) Derber grünlicher Skapolith von Arendal, nach ∞ P deutlich spaltbar, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, in dünnen Lamellen vollkommen durchsichtig, vor dem Löthrohr unter Aufschäumen zu blasigem Glas schmelzend und von Härte etwas unter 6. — 6) Nuttalit von Bolton in Massachusetts in graulich-schwarzen Krystallen von der Form ∞ P . ∞ P ∞ . m P, von Härte 6 und vor dem Löthrohr nur an den Kanten sich aufblähend. (Die Analyse von Heidingsfeld ausgeführt.) — 7) Nuttalit von Bolton in grofsen Krystallen, mit mattweifsem Kern. (Zur Analyse dienten nur die reinsten durchsichtigsten Bruchstücke.) — 8) Skapolith von Arendal in gelblichweifsen gebogenen, aufsen matten und weichen, innen aber spaltbaren Prismen mit lebhaftem Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen und unter heftigem Aufschäumen leicht schmelzbar zu blasigem Glas. — 9) Wernerit von Gouverneur in New-York in milchweifsen durchsichtigen bis durchscheinenden, deutlich nach ∞ P spaltbaren Prismen, vor dem Löthrohr unter Schäumen zu blasigem Glase schmelzend; vor der Analyse durch Digestion mit Essigsäure von anhängendem Kalkspath gereinigt. — 10) Wernerit von Pargas in Finnland in matten abgerundeten grünlichgelben, deutlich spaltbaren Krystallen von der Form ∞ P . ∞ P ∞ . P, vor dem Löthrohr zu blasigem Glas schmelzend und von Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt. (Nr. 2 bis 9 wurden alle von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen.)

B. Bereits zersetzte : 11) Derber gelber, noch leicht nach ∞ P spaltbarer Skapolith von Bolton, von Härte 4,5 und vor dem Löthrohr

Wernerit. (Mejonit.) (Skapolith.) (Glaukolith.) (Nuttalit.)

ohne Aufschäumen schmelzend. — 12) Rother krystallisirter, aber nicht spaltbarer Skapolith von Arendal, von Härte 5, mit ziegelrothem bis bräunlichrothem Strich und vor dem Löthrohr nur schwierig schmelzbar. — 13) Graulichschwarzer Skapolith von Arendal, ohne Spur von Spaltbarkeit, mit dem Messer schneidbar und vor dem Löthrohr nur an den Kanten schmelzend.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CaO, CO_2	Summe
1	2,734	42,55	30,89	0,41	21,41	0,83	0,93	1,25	0,19	—	98,46
2	2,763	47,24	24,69	Spur	16,84	2,18	0,85	3,55	1,72	—	97,07
3	2,658	49,36	25,33	—	12,47	1,05	1,51	5,81	2,47	1,35	99,35
4	2,666	46,01	26,72	1,49	15,68	0,46	0,56	4,57	0,47	1,68	97,64
5	2,751	45,05	25,31	2,02	17,30	0,30	1,55	6,45	1,24	—	99,22
6	2,748	45,57	23,65	3,38	20,81	1,23	0,63	2,46	0,78	—	98,51
7	2,788	44,40	25,52	3,79	20,18	1,01	0,51	2,09	1,24	—	98,74
8	2,697	46,82	26,12	1,39	17,23	0,26	0,97	6,88 *)	0,33	—	100,00
9	2,633	52,25	23,97	Spur	9,86	0,78	1,73	8,70	1,20	—	98,49
10	2,654	45,46	30,96	Spur	17,22	—	1,31	2,29	1,29	—	98,53
11	2,787	49,99	23,01	1,64	3,35	1,73	7,09	0,35	4,23	7,80	99,19
12	2,852	59,75	16,20	7,90	2,15	4,02	4,42	4,31	1,83	—	100,57
13	2,837	29,52	15,77	19,14	9,02	8,50	0,37	0,58	10,89	4,62	98,41

*) Summe der Alkalien aus dem Verlust und das Verhältnifs von Kali zu Natron direct bestimmt.

Nach den vorstehenden, so wie nach den früher von anderen Analytikern erhaltenen Resultaten nimmt nun Gerhard vom Rath mehrere heteromere Specien von Wernerit an, nämlich als unzweifelhaft nachgewiesen 1) den Mejonit nach der von Rammelsberg (1) aufgestellten Formel 3 CaO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3), welche man auch (3 CaO, 2 Al_2O_3) + 3 SiO_3 schreiben könne, 2) den Skapolith nach der gleichfalls von Rammelsberg aufgestellten Formel 3 (CaO, NaO), 2 SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) = (3 RO, 2 Al_2O_3) + 4 SiO_3 (hierher Nr. 2 bis 8 incl. oben), und 3) den Wernerit von der Formel 3 [(CaO, NaO), SiO_3] + 2 (Al_2O_3, SiO_3) = (3 RO, 2 Al_2O_3) + 5 SiO_3 (Nr. 9 oben), ferner als nur wahrscheinlich die Species 3 (2 RO, SiO_3) + 5 (Al_2O_3, SiO_3), welcher Formel Nr. 10 oben entspricht, und die Species RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3, zu welcher Formel mehrere frühere Analysen führen. Die von Rammelsberg für den Wernerit aufgestellte Formel

(1) Rammelsb. Handw., 2. Suppl., 135 u. 5. Suppl., 215.

3 RO, SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) hält G. v. Rath nicht für hinreichend begründet. Wernerit.

Bei der Verwitterung der Wernerite treten nach G. v. Rath hinzu 1) Kali, 2) Magnesia, 3) Kalk, 4) Eisenoxyd, und es treten aus 5) Natron, 6) Kalk, 7) Thonerde. Durch Combination der Processe 1, 4, 5, 6 erfolge Umwandlung in Glimmer, von 3, 4, 5 Umwandlung in Epidot u. s. w.

Petalit. Den Petalit von Bolton in Massachusetts haben J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirt (Ia u. b), und zwei Varietäten des Petalits von Utö, eine blafs-röthliche (II) und eine weifse durchscheinende ausgezeichnet reine (III) hat Sartorius von Waltershausen (2) analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	LiO	NaO	HO	Summe
Ia	77,95	16,68	0,62	—	—	0,21	3,74	0,48	0,60	100,28
b	77,90	15,85	0,51	—	—	0,26	3,52	0,53	0,70	99,27
II	76,73	18,65	0,07	0,9	0,61	0,09	2,68	—	0,96	99,88
III	74,60	16,94	0,16	—	0,72	0,10	2,98	0,04	0,91	96,45

Aus dem Mittel der Analysen Ia, b ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,65 : 18,58, also nahe gleich dem von Rammelsberg bei der Analyse des Petalits von Utö gefundenen (3). Aus Analyse II folgt dasselbe Sauerstoffverhältnifs = 1 : 5,15 : 23,93, da aber beide Analysen das Sauerstoffverhältnifs von R_2O_3 : SiO_3 annähernd gleich geben, so scheint es, dafs der rothe Petalit von Utö schon etwas Alkali durch Verwitterung verloren hatte.

Als Weifsigit hat G. Jenzsch (4) vorläufig ein bis jetzt noch nicht quantitativ analysirtes, dem Petalit nahestehendes natron- und lithionhaltiges Mineral bezeichnet, welches er in einem Mandelstein bei Weifsig, zwischen Dresden und Bautzen, entdeckte. Es erscheint in kleinen undeutlichen, glasglänzenden, blafs-rosenrothen, dem triklinometrischen System angehörigen Krystallen von Härte 6,3 Weifsigit.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 179; Pharm. Centr. 1854, 167. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 295. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 858. — (4) Jahrb. Miner. 1853, 385 bis 398.

und von 2,538 bis 2,546 spec. Gew. Jenzsch beobachtete daran ein Prisma und eine Octaëderfläche, so wie folgende Spaltungsrichtungen: eine hemidomatische, gegen die Brachydiagonale etwa unter 106° geneigte, zwei hemiprismatische von ungleicher Deutlichkeit, welche unter 118° gegen einander geneigt sind, und eine makrodiagonale.

Spodumen.

Da Rammelsberg (1) bei der Analyse der Spodumene von Utö und aus Tyrol das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 4 : 10$ gefunden hatte, während Brush (2) dasselbe bei der Analyse der Spodumene von Norwich und von Sterling = 1 : 4 : 8 erhielt, so hat Rammelsberg (3) jetzt den Spodumen von letzterem Fundorte ebenfalls analysirt (vgl. Nr. I) und auch Brush (4) analysirte in Gemeinschaft mit J. L. Smith wiederholt den Spodumen von Norwich (II, III, IV) und den Spodumen von Sterling (V), unter Befolgung der von Rammelsberg angewandten analytischen Methode.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	LiO	NaO	KO	Glüh-verl.	Summe
I	65,27	27,47	—	0,30	0,10	2,90	0,44	4,54	—	101,02
II	64,04	27,84	0,64	0,34	Spur	5,20	0,66	0,16	0,50	99,38
III	63,65	28,97		0,31	Spur	5,05	0,82		0,50	99,30
IV	63,90	28,70		0,26	Spur	4,99	0,80		0,60	99,25
V	64,50	25,30	2,55	0,48	0,06	5,65	1,10		0,30	99,89

Aus den Analysen Nr. II bis V, wozu vollkommen frische, spaltbare und stark glänzende Handstücke von 3,182 spec. Gew. genommen wurden, ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 4 : 10$, wie es die von Rammelsberg aufgestellte Formel $3 RO, 2 SiO_3 + 4 (Al_2O_3, 2 SiO_3)$ voraussetzt. Aus Rammelsberg's Analyse ergiebt sich obiges Sauerstoffverhältnifs = 0,77 : 3,8 : 10, Rammelsberg glaubt aber dasselbe ebenfalls = 1 : 4 : 10 annehmen zu können, da das von ihm untersuchte Mineral, wie das geringere spec. Gew. von 3,073, die dunklere

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 857. — (2) Jahresber. f. 1850, 722. — (3) Pogg. Ann. LXXXIX, 144; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 227; J. pr. Chem. LIX, 174; Pharm. Centr. 1853, 372. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 178; Pharm. Centr. 1854, 167.

Färbung und die Durchwachsung von feinen Glimmerblättchen zeigten, bereits etwas zersetzt war, woraus sich seiner Ansicht nach auch der geringere Lithiongehalt und der gröfsere Kaligehalt erklärt. Spodumen.

Bei der Analyse des Killinits erhielt Mallet (1) die nachstehende procentische Zusammensetzung, aus welcher Rammelsberg die Formel RO, 2 SiO_3 + 4 (R_2O_3, SiO_3) + 2 HO ableitete. (Killinit.)

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	KO	LiO	HO	Summe
52,89	33,24	3,27	1,45	4,94	0,46	3,67	99,92

Nach Rammelsberg ist das Mineral vielleicht eine Pseudomorphose von Spodumen in Pinit, welche Ansicht allerdings durch dessen Zusammenvorkommen mit Spodumen unterstützt wird.

Bei der bekannten Aehnlichkeit, welche die Feldspathe hinsichtlich ihrer Krystallformen zeigen, hat man sich schon öfters bemüht, dieselben auch unter einem gemeinschaftlichen chemischen Ausdrucke zu vereinigen. Eine Annäherung hierzu gab die von Abich (2) und von Deville (3) gemachte Beobachtung, dafs für alle Feldspathe das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 = 1 : 3 ist, während jedoch dasjenige der Kieselsäure von 4 bis zu 12 steigt, und zwar, wie Deville in seiner Eintheilung der Feldspathe annahm, nach den Reihen 3, 2 × 3, 3 × 3, 4 × 3 und 4, 2 × 4, 3 × 4. Später sprach es G. Rose (4) als eine blofse Idee aus, dafs man die Feldspathe als Verbindungen von 3 Aequivalenten eines dem Spinell analogen Aluminates RO, R_2O_3 mit 12, 9, 8, 6 oder 4 Aeq. Kieselsäure würde betrachten können, wenn die Annahme einer Isomorphie zwischen Spinell und Kieselsäure nicht durch die ungleiche chemische Constitution und Krystallform der letzteren und der Feldspathe abgewiesen würde. Es hat jetzt Th. Scheerer (5) die Ansicht ausgesprochen, dafs alle Feldspathe. (Gruppen-Isomorphismus.)

(1) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 148. — (2) Ann. min. I, 648 (1841). — (3) Compt. rend. XX, 182 (1845). — (4) G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem, 1852. — (5) Pogg. Ann. LXXXIX, 19.

Feldspathe. (Gruppenisomorphismus.) Feldspathe Verbindungen von Anorthit mit Labrador, Anorthit mit Albit (Orthoklas), oder von Labrador mit Albit seien. Noch weiter geht Sartorius von Waltershausen (1), indem er aus einer nach dem wachsenden Kieselsäuregehalt geordneten Zusammenstellung von 100 ohne nähere Kritik gewählten älteren und neueren Feldspathanalysen den Schlufs zieht, dafs alle Feldspathe nur eine Reihe von Uebergängen aus dem an Kieselsäure ärmsten Feldspathe, dem Anorthit, in den an Kieselsäure reichsten Feldspath, den Krablit (Baulit) (2), darstellen, den einzigen wahren Feldspathspecien, wobei er sich vorstellt, dafs unendlich kleine Kryställchen der beiden Endglieder, deren Axen- und Winkelverhältnisse sich erst aus späteren Forschungen ergeben sollen, nach Art eines Mauerwerks in unbestimmten Verhältnissen zusammengebaut die Mischlinge geben. Die hierbei angenommene Isomorphie der Endglieder und Reihenglieder nennt er *Gruppenisomorphismus*, da nicht einzelne Atome, sondern Gruppen von Atomen für einander vicariren, und er gedenkt später den Einflufs der chemischen Zusammensetzung auf die Krystallbildung der Feldspathe zu erklären.

Bunsen (3) betrachtet diese Theorie als unwissenschaftlich, da sie bezüglich der Krystallisation der Endglieder als thatsächlich voraussetzt, was erst von späteren Forschungen erwartet werde, und sich auf eine Reihe von Analysen gründet, welche ohne nähere Kritik und ohne Berücksichtigung der Möglichkeit einer Verunreinigung des analysirten Materials als richtig angenommen werden. Indem Bunsen an die Schwierigkeit der Reindarstellung krystallisirter Substanzen erinnert, so wie an den nur einmaligen Krystallisationsprocefs der Mineralien, hebt er hervor, wie nur die wiederholte Uebereinstimmung unter wechselnden Verhältnissen gefundener Zahlenresultate mit den

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 16 bis 104. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1180. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 96.

Fundamentalgesetzen den Mafsstab an die Hand gebe, um die Gröfse nicht sichtbarer Verunreinigungen und damit den Werth oder Unwerth einer Analyse zu bestimmen. Er bemerkt dabei, dafs nach seiner Untersuchung das eine Endglied der Feldspathreihe, der Krablit, gar keine einfache Mineralsubstanz, sondern nur ein mechanisches Gemenge von Orthoklas und Quarz ist.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) haben gefunden, dafs Seal's Chesterlit (2) nichts anderes ist als Orthoklas, denn zum Theil von Seal selbst, zum Theil von W. S. Vaux erhaltene Originalhandstücke waren nahe rechtwinkelig spaltbar und gaben bei der Analyse (I a, b) Resultate, welche auf das Sauerstoffverhältnifs des Orthoklases führen (RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1,113 : 3 : 12,30). Smith und Brush haben auch den Loxoklas von Hammond in New-York analysirt und halten denselben ebenfalls für nichts anderes als Orthoklas, von welchem er sich durch nichts anderes als den Natrongehalt unterscheide, der bei anderen Orthoklasen oft eben so grofs gefunden werde. Zu den Analysen II a, b diente ein grofser, mit etwas Kalk-Pyroxen gemengter Krystall, woraus sich zum Theil der gröfsere Kalkgehalt erklären soll, und zu den Analysen II c, d diente ein besonders reiner Krystall (aus II d ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1,095 : 3 : 12,09, also genau wie beim Orthoklas). Smith und Brush analysirten ferner einen körnigen Orthoklas (III a, b), welcher bei Danbury in Connecticut zusammen mit Danburit (vergl. diesen) und mit Oligoklas (vergl. diesen) vorkommt. — Einen weifslich-grauen leicht spaltbaren, aber leicht zerreiblichen Orthoklas (IV) aus dem Granitsand von Plombières in den Vogesen hat Delesse (3) analysirt. Orthoklas. (Chesterlit.) (Loxoklas.)

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 42 bis 44; im Ausz. J. pract. Chem. LX, 275 u. 276; Pharm. Centr. 1853, 817 u. 818. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 720. — (3) Bull. géol. [2] X, 258.

Orthoklas. (Chesterlit.) (Loxoklas)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verl.	Summe
Ia	64,76	17,60	0,50	0,65	0,30	14,18	1,75	0,65	100,39
b	65,17	17,70	0,50	0,56	0,25	13,86	1,64	0,65	100,33
IIa	65,40	19,48	1,25	2,26	0,20	2,76	7,23	0,76	99,34
b	65,69	20,72		2,36	0,25	2,36	7,98	0,76	100,12
c	66,09	19,15		0,94	0,21	4,35	7,81	0,20	98,75
d	66,31	18,23	0,67	1;09	0,30	4,35	7,81	0,20	98,96
IIIa	63,80	18,90	—	0,80	0,20	11,43	3,86	0,30	99,29
b	63,95	19,05	—	0,61	0,20	10,95	3,69	0,50	98,95
IV	64,16	19,16 *)	—	0,56	0,55	14,97 †)	—	0,60	100,00

*) mit wenig Eisenoxyd. — †) aus dem Verlust bestimmt.

Oligoklas.

Von Oligoklas wurden folgende Varietäten untersucht : I a u. b) Oligoklas von Danbury in Connecticut, derselbe, in welchem der Danburit eingewachsen vorkommt; II a u. b) Oligoklas von Haddam in Connecticut, bisher für Albit gehalten, beide von J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirt; III a, b) Oligoklas von dem Fundorte des Unionits (2) und diesem im äufseren Ansehen ähnlich, gleichfalls von J. L. Smith und G. J. Brush (3) analysirt; IV) Oligoklas aus Granit vom Obersee, analysirt von Forster und Whitney (4); V a, b) Oligoklas : a) von Ytterby und b) von Borodin in Finnland, beide analysirt von W. Sartorius von Waltershausen (5); VI) Oligoklas aus Granit von Elba, analysirt von Damour (6); VII a, b, c) Oligoklas von Teneriffa : a aus dem Trachyt der Schlucht von Fuente Agria, b aus Auswürflingen des Piks und c aus glasiger Lava vom Pik, alle drei analysirt von Ch. Sainte-Claire Deville (7), (hier als Nachtrag zum Jahresber. f. 1847 u. 1848 mitgetheilt); VIII) Oligoklas von Krumau in Böhmen, analysirt von C. v. Hauer (8).

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 44; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 276; Pharm. Centr. 1853, 818 u. 819. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 768. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 164; Pharm. Centr. 1853, 360; Jahrb. Miner. 1854, 189. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 440, aus Forster und Whitney, Report on the Lake Superior Region. — (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 26 u. 36. — (6) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 178. — (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 179 und Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. V, 687, aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848. — (8) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 830.

Oligoklas.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
Ia	—	64,03	22,37	—	2,91	Spur	0,60	10,06	0,30	100,27
b	—	63,50	22,75	—	3,28	Spur	0,50	9,37	0,21	99,61
IIa	—	63,87	21,82	—	2,14	Spur	0,50	10,18	0,29	98,80
b	—	64,64	21,98	—	2,17	Spur	0,50	9,80	0,29	99,38
IIIa	2,610	64,09	21,45	—	0,86	0,69	1,36	10,94	1,02	100,41
b	—	64,45	20,97	—	0,77	0,46	1,36	10,94	1,14	100,09
IV	—	66,70	18,68	—	0,30	—	9,57	3,58	0,70	99,53
Va	2,610	62,81	23,21	0,09	3,80	0,18	0,57	8,17	0,81	99,64
b	2,583	63,19	18,40	0,19	0,11	0,87	14,41	0,51	0,57	98,25
VI	2,662	62,30	22,00	0,44	4,86	—	0,94	8,20	—	98,74
VIIa	2,592	61,55	22,03	—	2,81	0,47	3,44	7,74	—	98,04
b	2,594	63,81	21,98	—	1,10	0,66	2,99	9,46	—	100,00
c	2,595	62,54	22,49	—	2,18	0,41	4,54	7,84	—	100,00
VIII	—	63,16	23,16	—	3,00	—	0,17	9,72 *)	0,79	100,00

nebst Spuren von Eisenoxyd in der Thonerde bei III u. IV.

*) aus dem Verlust bestimmt.

Den Oligoklas vom Fundorte des Unionits (Analyse Nr. III) halten Smith und Brush für das von Silliman d. j. als Unionit bezeichnete Mineral und leiten aus ihrer Untersuchung ab, dafs dasselbe Oligoklas sei; indessen giebt Silliman drei Spaltungsrichtungen, Smith und Brush nur eine an, und Silliman bestimmte das spec. Gew. des Unionits = 3,298, während Smith und Brush dasselbe nur = 2,61 fanden. (Unionit.)

A. Kenngott (1) hat Scheerer's Angabe bestätigt, wonach das Schillern des Sonnensteins von Tvedestrand in Norwegen von eingewachsenen Kryställchen herrührt; jedoch sollen dieselben nicht Eisenglanz, sondern Nadeleisenstein sein. (Sonnenstein.)

W. Sartorius von Waltershausen (2) analysirte in Gemeinschaft mit Limpricht Andesin, der in kleinen fast durchsichtigen, honig- bis weingelben Krystallen von 2,650 spec. Gew. in einem Tufflager am südlichen Ufer des Vapnafiord auf Island vorkommt (I); und C. Rammelsberg (3) analysirte den schon früher von Abich untersuchten Andesin (spec. Gew. = 2,674) von Marmato (II), sowie einen dem Andesin nahe stehenden, in grofsen schönen Andesin.

(1) Wien. Acad. Ber. X, 179; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 600; Pharm. Centr. 1854, 570. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 24 u. 35. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 48.

Andesin. Zwillingskrystallen von 2,680 bis 2,688 spec. Gew. vorkommenden Feldspath vom Estérelgebirge · im Dep. du Var (III).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
I	60,28	23,74	3,20	6,29	0,64	5,70	0,87	—	100,72
II	60,26	25,01	Spur	6,87	0,14	7,74	0,84	—	100,86
III	58,32	26,52	Spur	8,18	0,11	5,27	2,36	0,60	101,36

Analyse I ist von S. v. W. auf wasserfreies Mineral reducirt. — Aus Analyse II berechnete Rammelsberg das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2,83 : 7,7$ und aus III = 1 : 3,0 : 7,35. Er bemerkt dazu, dafs sich der erstere Andesin als eine Verbindung von 1 Aeq. Labrador mit 2 Aeq. Oligoklas, der letztere als eine Verbindung von 2 Aeq. Labrador mit 1 Aeq. Oligoklas betrachten lasse.

Labrador. W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte folgende Varietäten von Labrador : I) kleine wasserhelle rautenförmige Krystalle aus Palagonit von Palagonia im Val di Noto in Sicilien, II) weifsen bis schwach fleischrothen Labrador von 2,711 spec. Gew. aus einem Gestein von der grofsen Serra Gianicola im Val del Bove am Aetna, III) gelblich graue Krystalle von 2,618 spec. Gew. aus der Fiumara von Mascali am Aetna, IV) rauchgrauen Labrador von 2,699 spec. Gew. aus einem bei Berlin gefundenen nordischen Geschiebe, V) Labrador mit blauem Farbenwandel von Labrador von 2,646 spec. Gew., VI) Zwillingskrystalle von 2,633 spec. Gew., als Auswürflinge auf dem Crater Mompiliere bei Nicolosi am Aetna vorkommend. — Als Nachtrag zum Jahresber. f. 1847 u. 1848 theilen wir neben VII eine von Ch. Sainte-Claire Deville (2) ausgeführte Analyse eines Labradors aus dem Trachy-Dolerit des Centralpiks von Guadeloupe mit.

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 22 bis 34. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 155 aus Ch. Sainte-Claire Deville, Études géol. sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848.

Labrador.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	51,18	27,84	3,27	11,84	1,25	nicht bestimmt		0,61	—
II	52,22	28,37	1,79	12,78	0,91	1,37	1,41	0,57	99,42
III	53,56	25,82	3,40	11,68	0,52	4,00	0,53	0,94	100,45
IV	53,66	26,66	3,47	8,61	0,42	4,98	1,46	0,90	100,16
V	53,74	27,06	0,99	9,57	0,46	1,25	7,53	0,62	101,22
VI	55,83	25,31	3,63	10,49	0,73	3,51	0,82	—	100,32
VII	54,25	29,89	—	11,12	0,70	3,63	0,33	—	99,92

Nr. VI ist das Mittel aus 4 Analysen und auf wasserfreien Zustand berechnet.

Eisspath. W. Sartorius von Waltershausen (1) analysirte wasserhelle Krystalle des Eisspaths vom Monte Somma. Das spec. Gew. derselben war = 2,449.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
56,76	25,45	0,56	1,40	0,18	9,63	6,37	0,57	100,92

Anorthit. W. Sartorius von Waltershausen (2) analysirte auch weifsgelben krystallisirten Anorthit aus einer älteren Lava vom Hekla.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3 *)	CaO	NaO	KO	HO	Summe
45,14	32,10	2,03	0,77	18,31	1,05	0,21	0,31	99,92

*) Inbegriffen Kobalt- und Nickeloxyd, welche S. v. W. mit Bestimmtheit nachgewiesen haben will.

Cyclopit. In dem Dolerit eines der Cyclopenfelsen bei Catania entdeckte Sartorius von Waltershausen (3) ein weifses durchscheinendes Mineral von Härte nahe = 6, welches er für eine neue Feldspathspecies hält und Cyclopit nannte. Es erscheint in sehr kleinen, dem triklinometrischen System angehörigen, rautenförmigen Täfelchen, deren Krystallform mit derjenigen des Anorthits und Labradors die allergröfste Aehnlichkeit hat. Von Chlorwasserstoffsäure wird es vollkommen zersetzt. Als Mittel von zwei Analysen wurden folgende Resultate erhalten :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
41,45	29,83	2,20	20,83	0,65	2,32	1,71	1,91	100,90

Unter der Annahme, dafs das Wasser für einen Theil der Basen RO als polymer isomorph vicarire, berechnete S. von Waltershausen die Formel 3 (RO), SiO_3 +

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 24 u. 84. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 22 u. 80. — (3) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 291.

2 (Al_2O_3, SiO_3), allein auch ohne diese Annahme ergiebt die Analyse das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 genau wie es die Formel voraussetzt, nämlich = 1 : 2,055 : 3,095 = 1 : 2 : 3.

Einaxiger Glimmer. (Biotit.) J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten hexagonalen dunkel-olivengrünen Glimmer von Greenwood-Furnace, Monroe in New-York (I a, b), und bräunlichgrünen hexagonalen Glimmer von Härte 2 bis 2,5 und von 2,80 spec. Gew. von Putnam in New-York (II a, b).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Fl	Cl	Summe
Ia	39,88	14,99	7,68	23,69	9,10	1,12	1,30	0,95	0,44	99,16
b	39,51	15,11	7,99	23,40	10,20		1,35	0,95	0,44	98,95
IIa	39,62	17,35	5,40	23,85	8,95	1,01	1,41	1,20	0,27	99,06
b	39,49	17,06	5,21	23,65	—	—	—	—	—	—

Das Sauerstoffverhältnifs RO : R_2O_3 : SiO_3 ergiebt sich aus Analyse I a = 1 : 0,829 : 1,884, wonach dieser Glimmer die Granatformel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 hat. — Kenngott (2) beobachtete an grofsen Bruchstücken desselben Glimmers aus dem k. k. Hof-Mineraliencabinet in Wien Zwillingsbildungen nach den Flächen eines Rhomboëders von annähernd 73° in den Polkanten, wobei die Endflächen der Individuen unter dem einspringenden Winkel von annähernd 136° gegen einander geneigt sind.

(Chloritglimmer.) Für ein von Kenngott im Granit bei Prefsburg gefundenes chloritähnliches Mineral fand C. v. Hauer (3) folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO *)	HO	Summe
38,13	21,60	19,92	2,61	13,76	3,98	100,00

*) Aus dem Verlust.

Kenngott berechnete hiernach die Formel HO, Al_2O_3 + 3 (Mg, Fe, MnO), 2 SiO_3 (= 3 RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + HO) und bezeichnete das Mineral als Chloritglimmer. Da das Mineral bis auf den Wassergehalt die Formel der Biotite giebt, dürfte es vielleicht zu diesen gehören.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 45 u. 46; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 276 u. 277; Pharm. Centr. 1853, 819 u. 820. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 615. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 636; Wien. Acad. Ber. X, 609.

Zweiaxiger Glimmer.

Neben einer Methode, die Zwillingsbildung in prismatischen Krystallen mit Hülfe des polarisirten Lichtes zu bestimmen, hat J. Grailich (1) mehrere nach dem Gesetz des Arragonits verwachsene Glimmerzwillinge, so wie auch einen nach 0 P verwachsenen, zugleich unter 60° gekreuzten Zwilling beschrieben, gleich dem von Ettling (2) früher beschriebenen.

Grailich (3) hat auch eine grofse Anzahl sehr sorgfältiger Messungen der scheinbaren Winkel der optischen Axen an zum Theil krystallisirten, zum Theil in Spaltungsstücken erhaltenen Glimmern ausgeführt. Er überzeugte sich zunächst, dafs, obgleich sich die von Sénarmont (4) nachgewiesene Zwillingsbildung nach ∞ P bei ungestörter Spaltungsrichtung auch bei Annahme des monoklinometrischen Systems für die optisch zweiaxigen Glimmer erklären lasse, doch die gröfste Wahrscheinlichkeit für Sénarmont's Annahme spreche, wonach alle diese Glimmer dem rhombischen System angehören. Sénarmont's Angabe, dafs die Ebenen der optischen Axen bei manchen Glimmern parallel dem makrodiagonalen, bei andern parallel dem brachydiagonalen Hauptschnitt liegen, bestätigte Grailich ebenfalls. Am Schlufs seiner ausgezeichneten Abhandlung machte Grailich noch auf den Einflufs aufmerksam, welchen die ungleich grofse Dichtigkeit der Glimmer als Folge ungleicher Cohärenz der Lamellen bei Platten von ein und demselben Fundorte auf die Gröfse der Axenwinkel ausübt, indem dieselbe mit der Dichtigkeit ab- und zunimmt.

Ein mit dem Chesterlit zusammen vorkommender kalkartiger Glimmer gab bei einer von J. L. Smith und G. J. Brush (5) ausgeführten Analyse die nachfolgenden Resultate.

(1) Wien. Acad. Ber. X, 193 u. 206. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 784 u. Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 337. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 46. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 783. — (5) Sill. Am. J. [2] XVI, 47; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. Centr. 1853, 820.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO, CO_2	Summe
45,50	34,55	2,31	1,08	8,10	2,35	5,40	99,29

Kalk und Magnesia stammen gröfstentheils von beigemengtem Dolomit her.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Bol. (Kerolit.) (Halloysit.)

Ein unter den amerikanischen Mineralogen als Kerolit von Unionville in Pennsylvanien bekanntes Mineral ist von J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirt worden. Es ist gelblichweifs, zerbrechlich, von Härte 2,25, von 2,22 spec. Gew. und zerspringt in Wasser.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	MnO	KO, NaO	HO	Summe
44,50	25,00	7,75	Spur	Spur	22,39	99,64

Smith und Brush betrachten das Mineral als Halloysit, der jedoch bekanntlich keine Magnesia enthält und in Wasser nicht zerspringt. Das Sauerstoffverhältnifs von $MgO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO$ ist $= 1 : 3,80 : 7,68 : 6,48 = 1 : 4 : 8 : 6$, wonach man die Formel $3\ MgO,\ 2\ SiO_3 + 2\ (2\ Al_2O_3,\ 3\ SiO_3) + 18\ HO$ bilden kann.

C. v. Hauer (2) analysirte I) Bol vom Capo di Bove bei Rom, II) aus Neuholland und III) vom Disco Eiland.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
I	45,64	29,33	8,88	0,60	Spur	14,27	98,72
II	38,22	31,00	11,00	Spur	Spur	18,81	99,03
III	37,12	20,00	22,47	2,99	Spur	17,62	100,20

Alle bei 100° getrocknet.

Für I berechnete Kenngott die Formel $2\ R_2O_3,\ 3\ SiO_3 + 5\ HO$, und für II und III die Formel $R_2O_3,\ SiO_3 + 3\ HO$, die er in einer neuen, eben nicht sehr übersichtlichen Weise für I $= 2\ (HO,\ Al_2,\ Fe_2O_3) + 3\ (HO,\ SiO_3)$ und für II $= 3\ HO,\ 2\ Al_2,\ Fe_2O_3 + 3\ HO,\ 2\ SiO_3$ schreibt.

Severit. (Lenzin.)

C. v. Hauer (3) analysirte besonders reinen weifsen Severit (Lenzin) von Sainte-Sevère in Frankreich.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
44,42	36,00	0,65	18,40 *)	99,47

*) 2,95 pC. bei 100°, der Rest beim Glühen ausgetrieben.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 165; Pharm. Centr. 1853, 360; Jahrb. Miner. 1854, 192. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 634. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 826.

Hauer berechnete hieraus die Formel 3 (HO, Al_2O_3) + 4 (HO, SiO_3) = 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 7 HO.

Melinit. Für einen licht ockergelben, leicht zerreiblichen, stark an der Zunge klebenden Melinit von unbekanntem Fundort fand C. v. Hauer (1) folgende Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
46,54	26,79 *)	14,92	0,39	11,36 †)	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt. — †) Hiervon 1,08 bei 100°, der Rest beim Glühen entwichen.

Hauer berechnete hiernach die Formel 2 (Al_2, Fe_2O_3, SiO_3) + 3 HO, SiO_3 = 2 R_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO.

Nontronit. Einen sehr weichen, citronengelben bis zeisiggrünen Nontronit von Tirschenreuth in der Oberpfalz haben Hugo Müller (I) und E. Uricoechea (II) analysirt (2). Geglüht ist das Mineral dunkel kastanienbraun, und von Chlorwasserstoffsäure wird es vollständig zersetzt. In Kalilauge wird es braun. Zur Analyse war das Mineral bei 100° getrocknet.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
I	47,20	7,15	35,75	9,80	99,90
II	47,59	42,49		9,79	99,87

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Gymnit. V. Widtermann (3) analysirte den Gymnit von Fleims (4), und zwar sowohl die durchscheinende reinere (I), als auch die matte erdige Varietät (II) desselben.

	SiO_3	MgO	HO	Fe_2O_3	CO_2	Summe
I	40,82	36,06	21,72	0,42	0,59	99,61
II	49,06	28,50	16,27	0,69	4,76	99,28

Cerit. Th. Kjerulf (5) hat eine sehr sorgfältige Analyse des Cerits gemacht, hauptsächlich in der Absicht, den Oxydationszustand des darin enthaltenen Cer's und die Quantität des mit zugegenen Lanthanoxyds zu ermitteln. Er überzeugte sich, dafs das Mineral bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure kein Chlor giebt und demnach das Cer als Oxydul enthält, und die relative Menge des Cer- und Lanthanoxyds berechnete er aus den Unterschieden der zuvor

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 4, 828. — (2) Correspondenzblatt des zool. min. Vereins in Regensburg, 1853, 80. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 525. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 804. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 12; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 282; Pharm. Centr. 1853, 654.

Cerit. durch Analyse der oxals. Salze festgestellten Mischungsgewichte des Ceroxyduls, Lanthanoxyds und des aus dem Cerit dargestellten Oxydgemenges.

SiO_3	CeO	LaO *)	FeO	CaO	HO	MoS_2	BiS_3	Summe
20,40	56,07	8,12	4,77	1,17	5,29	3,27	0,18	99,27

*) Didymhaltig.

Kjerulf berechnete hiernach die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + 3 HO.

Xylochlor. In einem Stück braungrünen fossilen Holzes aus vulkanischem Tuff zwischen Husavik und dem Hofe von Halbjarna-Stadr Kambur fand Sartorius von Waltershausen (1) ein neues, dem Apophyllit nahe stehendes Mineral, welches er Xylochlor genannt hat. Es stellt kleine olivengrüne, dem tetragonalen System angehörige »doppelte vierseitige Pyramiden von quadratischer Basis« dar, deren Polkanten annähernd = 96° bestimmt wurden und welche nach 0 P spaltbar sind. Die Härte ist = 6, das spec. Gew. = 2,2904. Zwei Analysen gaben im Mittel folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
52,07	1,54	20,57	0,32	3,40	0,55	3,76	17,13	99,34

nebst Spuren von Mangan und etwas Kohlensäure.

Sartorius von Waltershausen stellte für das Mineral die Formel 3 RO, 4 SiO_3 + 6 HO auf, nach Abzug von etwas Kalk als kohlens. Kalk, der nicht vollständig entfernt werden konnte.

Apophyllit. F. A. Genth (2) liefs unter seiner Leitung von E. L. Reakirt zwei vollkommen frische grofse Apophyllitkrystalle von der Fundy Bai in Neu-Schottland analysiren.

	SiO_3	CaO	KO	Fl	HO	Summe
I	52,51	24,99	5,14	1,79	16,67	101,10
II	52,69	24,77	5,14	1,63	16,67	100,90

Die Analyse geschah in der Absicht, zu ermitteln, ob der Fluorgehalt, den die bekannten Analysen zwischen 0,34 und 1,54 variirend angeben, in Krystallen von demselben Fundort schwanke oder constant sei, und ob demnach hier, wie Rammelsberg glaubt, eine Vertretung des Sauer-

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 297. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 84; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278.

stoffs durch Fluor angenommen werden könne. Obgleich sich diese Frage aus vorstehenden Analysen nicht mit Sicherheit beantworten läfst, so zeigen sie doch, dafs Kieselsäure und Fluor in den beiden Krystallen nahe in umgekehrtem Verhältnifs zu stehen scheinen, ähnlich wie in den Humiten (1).

Hydrosilicit.

Als Hydrosilicit bezeichnete Sartorius von Waltershausen (2) ein schneeweifses, amorphes, sehr weiches Mineral, welches im Gemenge mit kohlens. Kalk in Höhlungen und Spalten des Palagonittuffs von Palagonia am Aetna als feiner Ueberzug des Gesteins angetroffen wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es sehr leicht zersetzt. Das spec. Gew. schätzt Sartorius v. Waltershausen = 2,2. Die Analyse dieses Minerals gab die neben I, und die eines ganz ähnlichen Minerals aus dem Palagonittuff von Aci Castello gab die neben II stehenden Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO, CO_2	Unlösl. Rückst.	Summe
I	42,01	4,94	27,19	3,40	2,50	2,66	15,05	2,18	99,93
II	43,31	3,14	28,70	8,66	1,70		14,48	—	99,99

Unter der Voraussetzung, dafs dem Mineral eine dem Thonerdegehalt entsprechende Menge Philippsit nebst kohlens. Kalk beigemengt sei, berechnete Sartorius v. Waltershausen aus I die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 3 HO.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Stilbit. (Desmin.)

B. Kerl (3) analysirte den Stilbit (Desmin) von Andreasberg (I), R. Weber (4) den Stilbit vom Berufiord auf Island (II), und W. Sartorius v. Waltershausen (5) den Stilbit, welcher den Doppelspath in Helgastadr am Eskifiord umschliefst und dessen spec. Gewicht = 2,134 bestimmt wurde (III).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	56,3	15,9	1,3	7,4	—	—	0,6	17,6	99,1
II	58,02	14,94	—	8,33	—	—	1,30	17,71	100,30
III	57,40	16,22	—	7,71	0,13	0,60	0,34	16,67	99,07
IV	57,6	16,1	—	8,6	—	—	—	17,6	99,9

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 878. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 305. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 230, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (4) Daselbst. — (5) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 258.

Stilbit. (Desmin.)

J. Bouis (1) hat einen weifsen strahligen, sehr harten Quellabsatz untersucht, der als eine mehrere Millimeter dicke Sinterhaut das Gestein überzieht, aus welchem die 78° heifse Schwefelquelle Cascade der Bäder von Olette in den Pyrenäen entspringt. Die oben neben IV stehende Analyse giebt das sehr interessante Resultat, dafs dieser Sinter derber Stilbit ist, denn dieselbe ergiebt das Sauerstoffverhältnifs von CaO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3,0 : 12,4 : 6,36 = 1 : 3 : 12 : 6, wie es die bekannte Formel CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3 + 6 HO verlangt. — Aus der Berechnung von 12 Stilbit-Analysen schliefst Sartorius v. Waltershausen, dafs es, gleichwie er es bei den Feldspathen angenommen, eine Reihe von Stilbiten gebe, welche Mischungen von 2 verschieden zusammengesetzten Endgliedern seien.

Epistilbit und Parastilbit.

Auf Veranlassung von W. Sartorius v. Waltershausen (2) analysirte Limpricht bläulichen Epistilbit von 2,363 spec. Gewicht vom Berufiord in Island (I), und S. v. W. selbst analysirte denselben Epistilbit (II), so wie eine gelblich weifse Varietät desselben (III) vom gleichen Fundorte, und ferner ein dem Epistilbit nahe stehendes Mineral, von ihm als Parastilbit bezeichnet, welches er in Begleitung von Chabasit, Heulandit, Desmin und Kalkspath bei Thyrill am Hvalfiorderstrand im Borgarfiord in Island fand (IV).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
I	58,99	18,21	6,92	2,35	—	14,98	101,45
II	60,08	16,74	8,13	—	—	14,30	—
III	59,22	17,22	8,20	Spur	2,45	13,90	100,99
IV	61,86	17,83	7,32	1,99	1,78	9,20	99,98

In Nr. II fand sich nur Kali, dessen quantitative Bestimmung verunglückte. Aus I berechnet sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3,27 : 12,10 : 5,15, was der von G. Rose aufgestellten Formel RO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3 + 5 HO entspricht. Für den

(1) Compt. rend. XXXVII, 237. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 247 bis 251.

Parastilbit berechnete Sartorius von Waltershausen die Formel RO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO.

Heulandit. W. Sartorius von Waltershausen (1) untersuchte auch den am Berufiord in bis zu mehreren Zollen grofsen Krystallen vorkommenden Heulandit. Das spec. Gewicht bestimmte er = 2,175.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
58,90	16,81	0,12	7,38	0,28	0,57	1,63	14,34 *)	100,01

*) Mittel aus 5 Bestimmungen.

Karphostilbit. Als Karphostilbit bezeichnete W. Sartorius v. Waltershausen (2) einen mit Skolezit verwachsenen strohgelben Zeolith von 2,362 spec. Gewicht, der in der Ebene zwischen dem Bulandstind und dem Berufiord in Island vorkommt. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
39,27	29,50	1,48	12,38	0,12	4,08	0,38	13,23	100,44

Es ergiebt sich hieraus das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 0,99 : 3 : 4,39 : 2,48, welchem die Formeln 2 RO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 5 HO und 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 8 HO am nächsten kommen und wovon die erstere bis auf den Wassergehalt die des Gismondin's, die letztere die des Mesole's ist (3). — Sartorius von Waltershausen betrachtet das Mineral als eine isomorphe Verbindung von Thomsonit mit einem neuen hypothetischen Mineral von der Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 21 HO, welches der eigentliche Karphostilbit wäre.

Skolezit. Wasserhelle Skolezit-Krystalle von 2,393 spec. Gewicht vom Berufiord in Island fand W. Sartorius von Waltershausen (4) wie folgt zusammengesetzt :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
46,40	26,24	9,68	0,01	4,45	0,41	13,75	100,94

Mesolith. Breidenstein (5) analysirte den Mesolith aus Island (I), und W. Sartorius von Waltershausen (6) Meso-

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 252. — (2) Daselbst, 272. — (3) Vgl. G. Rose's krystallo-chemisches Mineralsystem, 39. — (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 267. — (5) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 168. — (6) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 269.

Mesolith. lith aus basaltischen Mandelsteinen vom Ufer der Trezza unweit von Aci Castello in Sicilien.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	45,78	27,53	9,00	—	5,03	0,31	12,38	100,03
II	43,68	27,77	1,72	0,28	12,23	3,61	11,27	100,56

Rammelsberg betrachtet den Mesolith aus Island als Skolezit, in welchem $^1/_3$ des Kalks durch Natron ersetzt wäre, und Sartorius sieht den Mesolith von Aci Castello als eine isomorphe Verbindung von Skolezit mit einem als eigentlicher Mesolith betrachteten hypothetischen Zeolith an, dessen Formel $3\,RO, SiO_3 + 3\,(Al_2O_3, SiO_3) + 3\,HO$ wäre.

Natrolith. (Brevicit.) A. Kenngott (1) hat gleich G. Rose (2) gefunden, dafs der Brevicit identisch mit Natrolith ist. Zwei für das k. k. Hof-Mineralien-Cabinet angekaufte Krystalle von Brevig stellten Combinationen dar von $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$ und P, an welchen er $\infty P = 90^0\ 54'$ und $P = 143^0\ 26'$, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, bestimmte, und P im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 142^0\ 49'$, was mit W. Haidinger's Messungen des Natroliths nahe übereinstimmt. Aufserdem fand er die Krystalle vollkommen spaltbar nach ∞P, von Härte 5 und von 2,254 bis 2,258 spec. Gewicht.

Analcim. Bei der Analyse der bekannten wasserhellen Analcimkrystalle von den Cyclopen (spec. Gew. = 2,236) erhielt W. Sartorius von Waltershausen (3) folgende Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	53,71	24,02	1,04	0,10	7,39	5,50	8,50	100,26
II	53,71	*)	1,42	—	8,44	3,40	8,50	—

*) verunglückt.

Nach Sartorius von Waltershausen zersetzt Chlorwasserstoffsäure den Analcim nur sehr schwer, so dafs der Kieselsäure leicht unzersetztes Mineral beigemengt bleibt.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 603. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 869. — (3) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 265.

Den Herschelit von Aci Castello fand W. Sartorius von Waltershausen (1) wie folgt zusammengesetzt : Herschelit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	45,89	18,20	1,14	4,84	0,35	5,71	3,71	17,86	97,70
II	47,02	20,20	1,14	4,66	0,49	4,81	2,03	17,86	98,21

*) Nebst Spuren von Phosphorsäure.

Bei I fand, wie S. v. W. vermuthet, ein Verlust an Thonerde statt. Aus Analyse II ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 3 : 9,42 : 24,03 : 15,31 = 3 : 9 : 24 : 15, wie es die aus Damour's Analysen abgeleitete Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 15 HO voraussetzt. Nach S. v. W. findet sich der Herschelit am Aetna nur bei Aci Castello und nicht bei Aci Reale, wie Damour angab.

Unter Whitney's Leitung analysirte G. O. Barnes (2) ein im äufseren Ansehen dem Leonhardit ähnliches, jedoch nicht verwitterndes Mineral von Copper Falls am Obersee. Leonhardit ähnliches Mineral.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
I	55,96	21,04	10,49	11,93	99,42
II	55,04	22,34	10,64	11,93	99,95

Aus dem Mittel beider Analysen ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von CaO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 1,125 : 3 : 8,709 : 3,094 = 1 : 3 : 9 : 3, was zu der Formel CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3 + 3 HO führt. Das Mineral wäre hiernach ein Kalk-Chabasit mit dem halben Wassergehalt.

Kerl (3) fand für den bekannten Baryt-Harmotom von Andreasberg die folgende procentische Zusammensetzung : Baryt-Harmotom.

SiO_3	Al_2O_3	BaO	CaO	HO	Summe
45,80	15,80	17,50	1,98	16,66	97,74

Für den Phillipsit von Aci Castello am Aetna fand W. Sartorius von Waltershausen (4) die neben I stehende Zusammensetzung, und für den Phillipsit von Palagonia, dessen spec. Gew. er = 2,201 bestimmte, die neben II stehende. Phillipsit.

(1) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 260. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 440, aus Forster u. Whitney, Report on the Lake Superior Region, 104. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 127, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 263.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	48,52	19,88	2,64	2,92	1,60	6,18	3,82	14,75	100,31
II	48,36	21,07	0,71	3,24	1,42	3,41	6,14	14,53	98,88

*) Nebst Spuren von Phosphorsäure.

Thomsonit. (Mesolith.) (Ozarkit.)

C. F. Rammelsberg (1) analysirte den Thomsonit von Dumbarton (spec. Gew. = 2,383) (I), so wie wiederholt den Thomsonit von Kaaden (II), und W. Sartorius von Waltershausen (2) analysirte wasserhellen krystallisirten Thomsonit aus doleritischem Gestein von den cyklopischen Inseln bei Catania (III).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
I	38,09	31,62	12,60	4,62	—	13,40	100,33
II	38,77	31,92	11,96	4,54	—	12,81	100,00
III	39,86	31,44	13,33	5,29	0,99	11,39	102,30

Rammelsberg (3) analysirte auch den sogenannten Mesolith von Hauenstein (spec. Gew. = 2,357), und fand, dafs derselbe, wie schon Haidinger annahm, Thomsonit ist (I). — Hierher gehört nach neueren, von J. L. Smith und G. J. Brush (4) mit ausgesucht reinen Proben vom Originalfundorte ausgeführten Analysen (II und III) auch Shepard's Ozarkit, den J. D. Whitney (5) für Skolezit und Shepard (6) wiederholt für eigenthümlich erklärt hatte.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
I	39,63	31,25	—	7,27	8,08	13,30	99,48
II	36,85	29,42	1,55	13,95	3,91	13,80	99,48
III	37,08	31,13		13,97	3,72	13,80	99,70

Rammelsberg ist der Ansicht, dafs es zwei nach den Basen RO und dem Wassergehalt verschiedene Varietäten von Thomsonit gebe, welche mit einander in verschiedenen Verhältnissen verbunden vorkommen, nämlich 3 NaO, $SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 6$ HO und 3 CaO, $SiO_3 + 3(Al_2O_3, SiO_3) + 8$ HO.

(1) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 239. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 276. — (3) Berl. Acad. Ber. 1853, 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 239; J. pr. Chem. LIX, 346; Pharm. Centr. 1853, 449; Instit. 1853, 346. — (4) Sill. Am. J. [2] XVI, 50; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 280; Pharm. Centr. 1853, 822. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 784. — (6) Jahresber. f. 1851, 798.

Algerit.

Bei der Untersuchung von Algerit (1) aus verschiedenen Mineraliensammlungen fand J. D. Dana (2), dafs dessen Krystalle tetragonale Prismen sind, die sich im äufseren Ansehen kaum vom Skapolith unterscheiden.

Margarit. (Emerylit.) (Diphanit.)

Bei der Mittheilung von Hermann's (3) Analyse des Margarits von Sterzing sprach J. D. Dana (4) die Vermuthung aus, dafs hiernach der von J. L. Smith beschriebene Emerylit (5) wohl mit dem Margarit identisch sei. Die gleiche Vermuthung hegte auch Smith selbst bereits bei Aufstellung des Emerylits als neue Species, es fehlte ihm aber an Material zu einer Untersuchung des Margarits, dessen Zusammensetzung nach den von Dumeril und im Göttinger Laboratorium ausgeführten älteren Analysen (6) eine Vereinigung der beiden Mineralien nicht erlaubte. In Gemeinschaft mit G. J. Brush hat Smith (7) jetzt neue Analysen des Margarits von Sterzing ausgeführt, und diese zeigen, dafs Margarit und Emerylit in der That identisch sind.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	28,47	50,24	1,65	11,50	0,70	1,87	Spur	5,00	99,48
II	28,64	51,66		12,25	0,68	2,01 *)		4,76	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ergiebt sich aus Analyse I = 3,03 : 18 : 11,33 : 3,34, während sich dasselbe nach Hermann's Analyse = 2,95 : 18 : 13,25 : 3,37 berechnet. — Smith und Brush nehmen die von Silliman d. j. für den Emerylit aufgestellte Formel 3 RO, SiO_3 + 3 (2 Al_2O_3, SiO_3) + 3 HO an, statt der früher von Smith selbst aufgestellten und sowohl von G. Rose (8), als auch von Rammelsberg (9) aus Hermann's Analyse des Margarits abgeleiteten Formel 2 RO, SiO_3 + 2 (2 R_2O_3, SiO_3) + 2 HO. Der geringe Unter-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 737. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 440. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 786. — (4) Sill. Am. J. [2] XIV, 269. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 727. — (6) Hausmann's Handb. d. Mineralogie, II, 669. — (7) Sill. Am. J. [2] XV, 207; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 161; Pharm. Centr. 1853, 359. — (8) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem, 108. — (9) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 162.

Margarit. (Emerylit.) (Diphanit.) schied beider Analysen dürfte daher rühren, dafs wohl das von Hermann analysirte Mineral schon etwas zersetzt war. — Nach Breithaupt (1) soll auch der Diphanit identisch mit Margarit sein, und G. Rose (2) vereinigte ihn mit dem Emerylit, jedoch enthält der Diphanit nach der von Jewreinoff (3) ausgeführten Analyse bei im Uebrigen nahe gleicher Zusammensetzung $1/_3$ Thonerde weniger, als der Margarit. Aus der Analyse berechnet sich nämlich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 2,75 : 12 : 10,69 : 2,81.

Euphyllit. Smith und Brush (4) haben auch Silliman's Euphyllit einer neuen Untersuchung unterworfen, die um so nöthiger erschien, als die Analysen von Crooke (5), Erni und Garrett (6) sehr abweichende Resultate ergeben hatten.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	40,29	43,00	1,30	1,01	0,62	3,94	5,16	5,00	100,32
II	39,64	42,40	1,60	1,00	0,70	3,94	5,16	5,08	99,52
III	40,21	41,50	1,50	1,88	0,78	3,25	4,26	5,91	99,29
IV	40,96	41,40	1,30	1,11	0,70	3,25	4,26	6,23	99,21

Das spec. Gew. des Minerals war bei I und II, wozu besonders reines Material diente = 2,83. Zu Analyse II hatte Silliman selbst das Material gegeben. Es ergiebt sich aus ihr das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1,0 : 9 : 9,3 : 2,0, woraus Smith und Brush die Formel RO, SiO_3 + 3 Al_2O_3, 2 SiO_3 + 2 HO ableiten. Bei der Vergleichung der vorstehenden Analysen mit den älteren sieht man, dafs zwar alle annähernd dasselbe Verhältnifs zwischen R_2O_3 : SiO_3 ergeben, aber hinsichtlich der Basen RO sehr von einander abweichen, während aufserdem in dem von Crooke, Erni und Garret untersuchten Euphyllit ein grofser Theil der Alkalien durch Kalk und Magnesia vertreten war.

(1) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 48 u. 150. — (2) G. Rose's krystallo-chem. Mineralsystem, 40. — (3) Rammelsb. Handw., 3. Suppl., 38. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 209; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 163; Pharm. Centr. 1853, 359. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 755. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 729.

Margarodit. (Damourit.)

J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten sorgfältig ausgewählte Handstücke des schon früher von W. H. Brewer (2) untersuchten Margarodits von Lane's Mine, Monroe-County (I a, b), so wie ferner (3) ein dem Margarodit ähnliches, schwach grünliches, durchsichtiges, perlmutterglänzendes, glimmerartiges Mineral von Härte 3 bis 3,5 und von 2,76 spec. Gew., welches mit Disthen zusammen zu Litchfield in Connecticut vorkommt (II a, b),

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Fl	Cl	Summe
Ia	46,50	33,91	2,69	—	0,90	7,32	2,70	4,63	0,82	0,31	99,78
b	45,70	33,76	3,11	—	1,15	7,49	2,85	4,90	0,82	0,31	100,09
IIa	44,60	36,23	1,34	0,50	0,37	6,20	4,10	5,26	—	—	98,60
b	44,50	37,10		—	—	5,90	4,00	5,16	—	—	—

Smith und Brush heben hervor, daſs Margarodit, Liebenerit und Damourit nahe einerlei Zusammensetzung haben und wohl identisch sein dürften.

Polyargit. (Rosellan.)

Eine schon 1848 von A. Erdmann (4) ausgeführte Analyse des Polyargits von Tunaberg, welche wir nachträglich mittheilen, ergab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
45,12	35,64	0,14	0,30	5,88	0,26	6,93	0,67	4,92	99,86

Das spec. Gew. des Minerals war = 2,768. — Das Sauerstoffverhältniſs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ergiebt sich hiernach = 2,79 : 15 : 20,96 : 3,90, wodurch die von Svanberg aufgestellte Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 5 (Al_2O_3, SiO_3) + 4 HO ihre Bestätigung erhält. Aus Svanberg's (5) Analyse des Rosellans (Rosits) von Åker ergiebt sich obiges Sauerstoffverhältniſs = 2,68 : 15 : 21,37 : 5,31, wonach dieses Mineral, wie Hausmann, Naumann, Dana u. a. annehmen, wohl nur eine Varietät des Polyargits ist.

Chalilit.

Nach A. Kenngott (6) befinden sich in dem k. k. Hof-Mineraliencabinet in Wien unter der Bezeichnung

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 46; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. Centr. 1853, 820. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 726. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 210; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 164; Pharm. Centr. 1853, 360. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 193, aus k. Vet. Acad. Handl., 1848. — (5) Rammelsb. Handw., 1. Suppl., 126. — (6) Wien. Acad. Ber. X, 290; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 711.

Chalilit. Chalilit von Benevene (Benyavenagh?) in Irland zwei einander etwas ähnliche, aber doch specifisch verschiedene Mineralien. Das eine in einem grauen Mandelstein eingewachsen ist amorph, von muschligem Bruch, isabellgelb, schwach wachsartig glänzend, kantendurchscheinend, im Strich wenig glänzend, schwach fettig anzufühlen und an der Zunge klebend. In Wasser zerfällt es unter schwachem Knistern. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Abscheidung von pulverförmiger Kieselsäure zersetzt. — Das andere, gleichfalls in Mandelstein befindlich und wahrscheinlich der Thomson'sche Chalilit, stellt ein dichtes Aggregat innen concentrisch-faseriger Kügelchen dar, ist blafs-blutroth, schimmernd, kantendurchscheinend, von Härte 5 und von 2,24 spec. Gew. In Wasser zerfällt es nicht und von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Gallertebildung zersetzt. Eine von C. v. Hauer (1) ausgeführte Analyse gab folgende, von den Thomson'schen abweichende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
38,26	27,71	Spur	12,01	6,85	14,32	99,15

Kenngott berechnete hiernach die Formel $3\ RO, 2\ Al_2O_3 + 3\ (2\ HO, SiO_3) = 3\ RO, SiO_3 + 2\ (Al_2O_3, SiO_3) + 6\ HO$.

Saponit. (Thalit.) J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben gefunden, dafs Owen's Thalit (3) nichts anderes als Saponit und die darin gefundene angeblich neue Erde nichts anderes ist, als mit etwas Kalk verunreinigte Magnesia. Das Mineral verdankt seine grüne Farbe einem geringen Chromgehalt. Zwei Analysen, zu denen sie das Material zum Theil von Owen selbst (I), zum Theil von Genth (II) erhielten, gaben folgende Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO, KO	HO	Summe
I	45,60	4,87	2,09	1,07	24,10	0,45	20,66	98,84
II	48,89	7,28	2,46	—	24,17	0,81	15,66	99,22

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 155; Wien. Acad. Ber. XI, 18. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 95 u. 368; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 252 u. LXI, 174; Pharm. Centr. 1853, 864; 1854, 165. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 868.

Die von Owen angegebene Chlorentwickelung konnten Smith und Brush nicht bemerken.

Kobell (1) analysirte den Sismondin von St. Marcel in Piemont. Das Mineral war frei von Chlorit, grofsblättrig, schwärzlich-grün, von Härte 5,5 und von 3,5 spec. Gew. Chlorwasserstoffsäure griff dasselbe nicht an, von siedender Schwefelsäure wurde es aber langsam zersetzt. Sismondin und Chloritoïd.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Rückstand	Summe
I	25,75	37,50	21,00	6,20	7,80	0,50	98,75
II	24,1	43,2	23,8	—	7,6	—	98,7

Aus Kobell's Analyse (I) ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 3,13 : 7,69 : 6 : 3,04, während eine vor längerer Zeit von Delesse (2) ausgeführte Analyse (oben neben II stehend) dasselbe = 2,48 : 9,47 : 6 : 3,17 ergiebt. Da die Resultate beider Analysen zwar hinsichtlich des Kieselsäure- und Wassergehalts übereinstimmen, aber hinsichtlich der Basen bedeutend abweichen, so bleibt eine Wiederholung der Analyse wünschenswerth, bei welcher besonders auf den Oxydationszustand des Eisens Rücksicht zu nehmen wäre. Unter der Voraussetzung, dafs das Mineral etwas Eisenoxyd enthalte, berechnete Rammelsberg (3) aus Kobell's Analyse die Formel 3 RO, SiO_3 + 3 R_2O_3, SiO_3 + 3 HO (4), zu welcher die Analyse gleichfalls führt, wenn man annimmt, dafs bei der von Kobell angewandten Fällung der Thonerde durch zweifach-kohlens. Natron etwas Thonerde mit der Magnesia gelöst blieb und später mit dieser gefällt wurde.

Da diefs dieselbe Formel ist, welche Smith (5) für den Chloritoïd vom Gummuchdagh aufstellte, zu welcher auch Hermann's (6) Analyse des Chloritoïds vom Ural führt,

(1) J. pr. Chem. LVIII, 39, aus d. gel. Anz. der bayr. Acad.; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 210. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 388. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 211. — (4) In Rammelsberg's Handwörterbuch steht 4 HO, was wohl ein Druckfehler ist. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 740. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 801.

Sismondin und Chloritoïd. so ist es bei der Aehnlichkeit des Sismondins mit dem Chloritoïd sehr wahrscheinlich, dafs dieselben identisch sind (1).

Der Chloritoïd vom Ural ist ebenfalls von Kobell (2) analysirt worden :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
23,01	40,26	27,40	3,97	6,34	100,98

Es ist auch hier auf den Oxydationszustand des Eisens keine Rücksicht genommen worden, da aber die Analyse hinsichtlich des Kieselsäure-, Magnesia- und Wassergehaltes nahe mit Hermann's Analyse übereinstimmt, so deutet auch sie auf die Identität des Sismondins und des Chloritoïds. — Kobell versuchte beide Mineralien, nebst dem Masonit, Disterrit, Xanthophyllit, Clintonit, Chlorit und Ripidolith, unter Anwendung von Scheerer's Hypothese der polymeren Isomorphie, zu einer Familie zu vereinigen, wobei er die Vertretung von 2 SiO_3 durch 3 Al_2O_3 und von 1 MgO durch 3 HO auch im umgekehrten Sinne stattfinden läfst.

Strakonitzit. Als Strakonitzit bezeichnete Zepharovich (3) ein mildes, fettig anzufühlendes, grünlich-gelbes, specksteinartiges Mineral von 1,91 spec. Gew., von Mutenitz bei Strakonitz in Böhmen. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
53,42	7,00	15,41	1,37	2,94	19,86	100,00

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist hiernach = 0,527 : 0,346 : 3 : 1,871 = 4,7 : 3,1 : 27 : 16,8 = 5 : 3 : 27 : 17, wonach man die Formel 5 (RO, SiO_3) + Al_2O_3, 3 SiO_3 + 16 HO + SiO_3, HO aufstellen kann. Da das Mineral nur lufttrocken war, dürfte der Wassergehalt geringer anzunehmen sein. — Zepharovich berechnete die Formel : 9 (RO, HO + HO, SiO_3) + 2 [3 HO, Al_2O_3 + 4 (HO, SiO_3)].

(1) Vgl. Naumann's Elemente der Mineralogie, 3. Aufl., 340. — (2) J. pr. Chem. LVIII, 39, aus d. gel. Anz. d. bayr. Acad.; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 85. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 635 u. Nr. 4, 699.

A. Kenngott (1) bezeichnete als Delanovit ein amorphes, röthlich-weifses bis rothes, schwach kantendurchscheinendes Mineral von Michac im Dep. d. Dordogne in Frankreich. Es hat die Härte 1 bis 1,5, splittrigen Bruch, glänzt schwach wachsartig, klebt ziemlich stark an der Zunge und wird in Wasser etwas plastisch. Von Schwefelsäure wird es zersetzt. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse gab folgende Resultate: Delanovit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MnO	HO *)	Summe
50,55	19,15	0,63	4,40	24,05	98,78

*) 14,03 bei 100° und 10,02 beim Glühen ausgetrieben.

Kenngott hält den ganzen Wassergehalt für wesentlich und giebt die Formel (MnO, SiO_3 + 3 HO, 2 SiO_3) + 3 (3 HO, Al_2O_3 + 3 HO, 2 SiO_3).

Nach A. Kenngott (2) wäre der Berthierin von Hayanges bei Metz kein eigenthümliches Mineral, sondern ein durch ein graulich-grünes Bindemittel verkittetes Brauneisenstein-Bohnerz; indessen hat Beudant (3) mit dem Namen Berthierin nicht das ganze Gemenge, sondern ein darin enthaltenes, von Berthier analysirtes (4), wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Eisenoxydul bezeichnet. Berthierin.

Nach A. Kenngott (5) ist der Baralit von Côte du Nord in Frankreich ein poröses, etwas schieferiges, grünlich-schwarzes und undurchsichtiges, wasserhaltiges Silicat von Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, dessen Blasenräume mit erdigem Magneteisen erfüllt sind. Baralit.

Mit dem Namen Tachyaphaltit bezeichnete Weibye (6) ein neues, von ihm im Granit bei Krageröe in Begleitung von braunem Titanit entdecktes, dem Zirkon ähnliches Mineral. Es erscheint in kleinen kurzen und dicken tetragonalen Krystallen von der Form $P . mP . \infty P . \infty P \infty$, Tachyaphaltit.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 633. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 295. — (3) Beudant, Traité de Min., 2. edit., II, 128. — (4) Ann. ch. phys. [2] XXXV, 258. — (5) Wien. Acad. Ber. X, 289. — (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 160; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 232; Pharm. Centr. 1853, 156; J. pr. Chem. LVIII, 377; Jahrb. Miner. 1853, 595.

Trachyaphaltit. an denen er P in der Polkante = 110° und m P in derselben Kante annähernd = 50° bestimmte. Theilbarkeit ist nicht vorhanden. Der Bruch ist muschlig, die Bruchstücke sind dunkel röthlichbraun, metallähnlich, glasglänzend und kantendurchscheinend. Der Strich ist isabellgelb, die Härte = 5,5 und das spec. Gew. = 3,6. Vor dem Löthrohr wird das Mineral weiſs, schmilzt aber nicht. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, welches etwas Fluor enthält. Von Chlorwasserstoffsäure oder beim Schmelzen mit kohlens. Natron wird es nur unvollständig zersetzt, vollständig aber beim Schmelzen mit saurem schwefels. Natron. N. J. Berlin erhielt bei der Analyse folgende Resultate :

SiO_2	ZrO	ThO	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
34,58	38,96	12,32	3,72	1,85	8,49	99,92

Aus Mangel an Material konnte Berlin die erhaltene Thorerde, deren schwefels. Salz sich beim Kochen nicht aus der Lösung schied, nicht genauer untersuchen, und betrachtet es als unentschieden, ob dieselbe wirklich Thorerde, oder vielleicht eine der von Svanberg im Eudialyt gefundenen Erden (1) sei.

Erdmannit. Ein derbes dunkelbraunes, in dünnen Splittern durchscheinendes, glasglänzendes Mineral von 3,1 spec. Gew., von Esmark als Erdmannit bezeichnet und angeblich von der Insel Stoköen bei Brevig stammend, gab folgende Resultate bei einer von Blomstrand (2) ausgeführten approximativen Analyse :

SiO_2	CaO	CeO, LaO	Al_2O_3	FeO	MnO	YO	HO und Verlust	Summe
31,85	6,46	34,89	11,71	8,52	0,86	1,43	4,28	100,00

Silicate mit Hydraten. Chrysotil. (Baltimorit.) (Bergholz.) C. v. Hauer (3) erhielt bei der Analyse des von Thomson als Baltimorit bezeichneten Chrysotils von Baltimore folgende Resultate :

(1) Pogg. Ann. LXVI, 309. — (2) Pogg. Ann. LXXXVIII, 162; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 106; Pharm. Centr. 1853, 156; J. pr. Chem. LVIII, 378. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 155.

SiO_3	Al_2O_3 *)	CaO	MgO	HO **)	Summe
27,15	18,54	15,08	26,00	13,23	100,00

Chrysotil. (Baltimorit.) (Bergholz.)

*) nebst Spuren von Eisenoxyd. — **) aus dem Verlust bestimmt.

Nach sorgfältiger Vergleichung aller im Wiener Hof-Mineralien-Cabinet befindlichen Handstücke des Bergholzes von Sterzing unter einander und mit anderen faserigen Silicaten ist Kenngott (1) zu dem Schlufs gelangt, dafs dasselbe wahrscheinlich veränderter Chrysotil sei. Das ursprünglich grüne Mineral habe Magnesia verloren und sei in Folge höherer Oxydation des Eisens braun und leichter geworden. Das spec. Gew. des grünlichen Minerals bestimmte er = 2,56 und das des braunen = 2,45 bis 2,40. Auf seine Veranlassung analysirte C. v. Hauer drei bei 100° getrocknete Proben, wobei sich herausstellte, dafs in denselben dem geringeren Magnesiagehalt ein gröfserer Eisenoxydgehalt entspricht.

	SiO_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
I	49,61	19,86	4,18	9,96	2,54	13,85	100,00
II	49,43	19,57	3,64	12,03	Spur	15,32	99,99
III	52,26	17,49	2,03	13,47	Spur	14,72	99,97

J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben gezeigt, dafs ein von Bowen für Nephrit, aber von J. D. Dana (3) unter der Bezeichnung Bowenit als besondere Mineralspecies aufgeführtes durchscheinendes apfelgrünes Mineral von Smithfield identisch mit Serpentin ist. Die Analyse gab die neben Ia, b, c stehenden Resultate, denen wir neben II die früher von Bowen erhaltenen beisetzen. Der von Bowen gefundene Kalk rührt nach Smith und Brush von Kalkstein oder Tremolit her, welche das Mineral begleiten. — Nach Smith und Brush ist auch Shepard's Williamsit, wie von Hermann (4) schon früher

Serpentin. (Bowenit.) (Williamsit.)

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 388; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 630; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 902. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 212; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 165; Pharm. Centr. 1853, 361; Jahrb. Miner. 1854, 189. — (3) J. D. Dana's System of Min., 3. edit., 265; Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 73. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 804.

Serpentin. (Bowenit.) (Williamsit.) gezeigt wurde, identisch mit Serpentin. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind nachstehend neben IIIa, b mitgetheilt. — Einen grünlich-weifsen Serpentin von Härte 3,5 von Ham in Canada (vgl. IV), und ein graulich-grünes, für Serpentin ausgegebenes Mineral von 2,652 bis 2,658 spec. Gew. von Ireland in Canada (vgl. V), hat T. S. Hunt (1) analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	NiO	HO	Summe
Ia	42,20	Spur	42,50	Spur	1,56	—	13,28	99,54
b	42,56	Spur	43,15	—	0,95	—	12,84	99,50
c	42,10	Spur	41,23	1,90	1,11	—	12,77	99,11
II	44,69	0,56	34,63	4,25	1,75	—	13,42	99,30
IIIa	41,60	Spur	41,11	—	3,24	0,50	12,70	99,15
b	42,60	Spur	41,90	—	1,62	0,40	12,70	99,22
IV	43,4	3,6 *)	40,0	—	—	—	13,0	100,0
V	43,70	23,00 *)	23,46	—	—	—	11,57	101,73

*) Nebst Eisenoxyd.

Hydrophit. (Jenkinsit.) J. L. Smith und G. J. Brush (2) haben Shepard's Jenkinsit (3), der im äufseren Ansehen dem Hydrophit sehr ähnlich sein soll, analysirt, nachdem sie das Mineralpulver unter Wasser sorgfältig von beigemengtem Magneteisen gereinigt hatten.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	HO	Summe
I	38,97	0,53	19,30	4,36	22,87	13,36	99,39
II	37,42	0,98	20,60	4,05	22,75	13,48	99,28

Smith und Brush berechnen hieraus die unwahrscheinliche Formel 9 RO, 4 SiO_3 + 7 HO, da aber das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 : HO sich aus dem Mittel beider Analysen = 2,12 : 3 : 1,76 ergiebt, so dürfte das Mineral wohl wirklich Hydrophit sein, dessen Formel = 2 RO, SiO_3 + 2 HO = RO, SiO_3 + RO, 2 HO ist.

Grünerde. Sartorius von Waltershausen (4) analysirte eine intensiv grüne Grünerde aus Zeolith-Mandeln vom Beru-

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 436, aus Logan's Report of the Lake Sup. Reg.; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 368. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 369; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 176; Pharm. Centr. 1854, 166. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 875 — (4) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793), 301.

fiord (Ia, b) und eine etwas heller gefärbte Grünerde von 2,677 spec. Gew. vom Eskifiord in Island (II). Grünerde.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
Ia	52,03	4,93	1,38	4,26	25,53	—	6,03	5,18	99,34
b	52,36	4,96	1,39	4,29	25,70	—	6,07	5,21	99,98
II	60,08	5,28	0,09	4,95	15,72	2,51	5,03	4,44	98,40

Sartorius v. Waltershausen berechnete hieraus nach Scheerer's Theorie der polymeren Isomorphie die Formel (RO), (SiO_3).

Owenit. F. A. Genth (1) hat in einem metamorphischen Gestein am Potamacflufs unweit von Harpers Ferry in Begleitung von Quarz und Magnesit ein neues, mit Sandberger's Aphrosiderit verwandtes Mineral entdeckt und Owenit genannt. Dasselbe stellt ein fettig anzufühlendes olivengrünes, perlmutterglänzendes Aggregat feiner, nach einer Richtung spaltbarer Schüppchen dar, dessen Härte = 2,5 und dessen spec. Gew. = 3,197 gefunden wurde. Der Bruch ist etwas muschlig, der Strich blafs-olivengrün. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu einem eisenschwarzen magnetischen Korn. Im Kolben giebt es Wasser und von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt. Eine unter Genth's Leitung von P. Keyser ausgeführte Analyse gab die nachstehenden Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
28,21	15,59	13,89	34,58	1,26	0,36	0,41	0,08	10,59	99,97

Genth berechnete hieraus die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + 3 R_2O_3, SiO_3 + 6 HO, wonach sich der Owenit vom Aphrosiderit dadurch unterscheidet, dafs er von der Verbindung 3 RO, SiO_3 ein Drittel weniger enthält (2).

Stilpnomelan. Einen mit Quarz verwachsenen Stilpnomelan von der Grube Friederike bei Weilburg analysirte Siegert (3) unter Rammelsberg's Leitung.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
42,07	4,92	41,98	1,67	0,94	8,47	100,05

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 167; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 376. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 739. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 230.

Kämmererit. (Rhodophyllit.) (Rhodochrom.) (Chrom-Chlorit.)

Der Kämmererit von Texas in Lancaster-County ist von F. A. Genth (1) (I a, b), von T. H. Garrett (2) (II) und von J. L. Smith und G. J. Brush (3) (IIIa, b) analysirt worden. Das von Genth analysirte Mineral stellte sechsseitige, perlmutterglänzende, biegsame, aber nicht elastische Blättchen dar, von pfirsichblüthrother, grauer oder silberweifser Farbe, von Härte 2,5 und von 2,617 spec. Gew. Er hatte dasselbe zuerst für neu gehalten und als Rhodophyllit bezeichnet, bis er sich nach Ansicht der später erhaltenen, von Hermann (4) ausgeführten Analysen überzeugte, dafs das Mineral mit Kämmererit und Rhodochrom identisch sei. Nach Smith und Brush gehört hierzu auch Hermann's Chrom-Chlorit, der nichts anderes ist als eine hellere Varietät des Kämmererits, welchen Garrett irrthümlich für rhombisch hält (5).

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
Ia	32,98	11,11	6,85	1,43	—	—	35,22	0,10	0,28	13,12	101,09
b	33,41	18,15			—	—	35,86	0,10	0,28 *)	12,79	100,59
II	37,65	11,82	3,60	—	2,49	4,11	24,97	—	—	13,58	98,89 †)
IIIa	33,26	10,69	4,78	1,96	—	—	35,93	0,35		12,64	99,61
b	33,30	10,50	4,67	1,60	—	—	36,08	0,35		13,25	99,75

*) Lithionhaltig. — †) Nebst 0,67 Nickeloxyd.

Silicate mit Fluoriden, Boraten, Titanaten, Carbonaten und Phosphaten. Chondrodit.

Nach J. D. Dana (6) zeigt sich die Uebereinstimmung der Krystallform des Chondrodits mit der des Humits so nahe, als es die Unebenheit der Flächen des von ihm beschriebenen Chondroditkrystalls (7) und die Abweichungen der drei Humittypen unter einander selbst erwarten lassen. Es entsprechen den Flächen M am Chondrodit die Flächen i^2, i und i^2 der Humittypen I, II, III (= $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$, $\frac{1}{5}\bar{P}\infty$ und $\frac{1}{7}\bar{P}\infty$) (8), die Flächen ĕ den Flächen n^3 des

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 438 und XVI, 169, aus Proceed. Acad. Nat. Sc. Philad. 1852, 117; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 447 und LX, 277. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 361. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 47; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 278; Pharm. Centr. 1853, 821. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 805. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 876. — (6) Sill. Am. J. [2] XV, 448. — (7) J. D. Dana's Syst. of Min., 3. edit., 280. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1851, 807.

Humits III, die Flächen ē den Flächen r[4] oder r[5] (kein Humittypus angegeben), und die Flächen x̆ einem zwischen o und o[2] des Humits I fallenden Prisma.

Einen derben Datolith von Isle Royal im Obersee (I) hat J. D. Whitney (1), und den bekannten schönen Datolith von Andreasberg (II) hat Kerl (2) analysirt. Datolith.

	SiO_3	BoO_3	CaO	Mn_2O_3	HO	Summe
I	37,64	21,88 *)	34,68	Spur	5,80	100,00
II	37,89	21,65	34,87	—	5,59	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

J. L. Smith und G. J. Brush (3) erhielten bei der Analyse des Danburits ganz andere Resultate, als H. Erni (4). Sie fanden zwar denselben Gehalt an Kieselsäure und Kalk, aber statt der Alkalien eine bedeutend gröfsere Quantität Borsäure, und vermuthen daher mit Recht, dafs Erni zu der Bestimmung der Alkalien aus Versehen von dem den Danburit begleitenden und diesem sehr ähnlichen Feldspath genommen habe. Danburit.

	SiO_3	Al_2O_3 *)	MnO	CaO	MgO	BO_3 †)	Glühverlust	Summe
I	48,10	0,30	0,56	22,41	0,40	27,73	0,50	100,00
II	48,20	1,02		22,33	—	27,95	0,50	100,00

*) Eisenhaltig. — †) Aus dem Verlust bestimmt.

Smith und Brush berechnen hieraus die Formel 3 CaO, 2 SiO_3 + 3 BO_3, 2 SiO_3, und schreiben die Formel des Datoliths = 6 CaO, 2 SiO_3 + 3 BoO_3, 2 SiO_3 + 3 HO = 2 (3 CaO, SiO_3) + 3 BoO_3, 2 SiO_3 + 3 HO. Man könnte demnach den Datolith als eine Verbindung von Danburit mit 3 Aeq. Kalkhydrat betrachten.

N. J. Berlin (5) erhielt bei der Analyse des Mosandrits, dessen spec. Gew. er = 3,02 bis 3,03 fand, folgende Resultate als Mittel mehrerer Bestimmungen : Mosandrit.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 435, aus Forster u. Whitney, Report on the Lake Superior Region, II, 101. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 93, aus d. berg- und hüttenm. Ztg., 1853, Nr. 2. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 172; Pharm. Centr. 1854, 164. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 747. — (5) Pogg. Ann. LXXXVIII, 156; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 170; Pharm. Centr. 1853, 154; J. pr. Chem. LVIII, 252; Jahrb. Miner. 1853, 600.

SiO_3	TiO_2	Ce_2O_3 *)	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
29,93	9,90	26,56	1,88	0,75	19,07	0,52	2,87	8,90	100,38

*) Im Gemenge mit Lanthan und Didymoxyd.

Eisenoxyd und Magnesia enthielten etwas Mangan.

Cancrinit.

N. v. Kokscharow (1) hat in einem Handstück grobkörnigen Granits aus der Graphitgrube Marienskoy, 400 Werst von Irkutsk im Tunkinskischen Gebirge, neben Kalkspath, Zirkon, Moroxit und Magneteisen ein gelbes Mineral gefunden, welches sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem Cancrinit von Litchfield in Nordamerika (2) erwies. Die Härte bestimmte Kokscharow = 5,5 und das spec. Gew. = 2,446 bis 2,453. Eine von Struve ausgeführte Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	CO_2, HO	Summe
38,33	28,55	4,24	20,37	8,51	100,00

Nach A. Kenngott (3) rührt die rothe Farbe des Cancrinits von Miask am Ural von kleinen Eisenglanzblättchen her. Aufserdem enthält derselbe zahlreiche lineare weifse Kryställchen in paralleler Lage.

Wasserhaltiges Silicat und Phosphat.

Als neue Mineralspecies beschrieb A. Kenngott (4) ein im K. K. Hof-Mineraliencabinet zu Wien befindliches, aus Italien, vielleicht von Baveno stammendes Mineral. Es ist dem Apatit ähnlich, grünlich-weingelb, durchscheinend, wachsartig glasglänzend, spröde, von Härte 5,5 und von 2,968 spec. Gewicht. Ein Handstück zeigte zwei Krystallflächen und unvollkommene Blätterdurchgänge, deren Lage nicht bestimmbar war. Vor dem Löthrohr schwillt das Mineral etwas an und schmilzt leicht zu einem farblosen phosphorescirenden Glas. Von Borax und Phosphorsalz wird es zur klaren farblosen, bei dem Erkalten weifs werdenden Perle gelöst. Von Schwefelsäure wird das Mineral vollkommen zersetzt, aber von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung :

(1) Pogg. Ann. XC, 613; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 36; J. pr. Chem. LXI, 124. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1201. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 290. — (4) Wien. Acad. Ber. X, 298.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	PO_5	HO	Summe
38,42	5,30	34,23	7,72	6,72	6,00	98,39

Wasserhaltiges Silicat und Phosphat.

Ein nachgewiesener Gehalt an Fluor konnte wegen Mangels an Material nicht quantitativ bestimmt werden. Die Analyse führt nach Kenngott weder im Ganzen, noch nach Abzug von Phosphorsäure und Kalk als Apatit zu einer annehmbaren Formel, jedoch spreche das Aussehen des Minerals nicht für ein Gemenge.

Titanate, Wolframiate. Sphen.

Bei der Analyse honiggelben bis nelkenbraunen krystallisirten Sphens von Grenville in Canada, dessen spec. Gew. er = 3,49 bis 3,51 bestimmte, fand T. S. Hunt (1) 40,00 pC. Titansäure, 31,83 Kieselsäure und 28,31 Kalk. Der Glühverlust betrug 0,40 pC. — Nach J. D. Dana (2) wäre Sphen homoeomorph mit Euklas.

Wolframbleierz.

E. J. Chapman (3) untersuchte Wolframbleierz, welches von Coquimbo in Chili stammte. Dasselbe stellte blafs gelblich-graue Krystalle von der Form P . P ∞ dar, von 7,87 spec. Gew. und Härte = 3. Die Analyse ergab 59,50 pC. Wolframsäure auf 33,26 Bleioxyd und 6,37 Kalk. Bei einer anderen Bestimmung der Wolframsäure wurden 59,84 pC. erhalten.

Scheelit.

Carrière (4) fand in krystallisirtem Scheelit von 6,05 spec. Gew. von Framont 80,35 pC. Wolframsäure und 19,40 Kalk.

Antimoniate, Arseniate, Phosphate. Romëit. (Romëin.)

Damour (5) hat die Analyse des Romëit's (6) mit einer gröfseren Quantität des Minerals, dessen spec. Gew. er = 4,675 bis 4,714 fand, wiederholt, wobei das Mineral zur Bestimmung des mit dem Antimon verbundenen Sauerstoffs in Wasserstoffgas erhitzt und das gebildete Wasser gewogen wurde.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 442, aus Logan's Report 118. — (2) Sill. Am. J. [2] XVI, 96; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 880. — (3) Phil. Mag. [4] VI, 120; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 190. — (4) Jahrb. Miner. 1853, 838, aus Bullet. géolog. X, 15. — (5) Ann. min. [5] III, 179. — (6) Ann. min. [3] XX, 247; Dufrénoy's Traité de Min., II, 297.

Romëit. (Roméin.)

O	Sb	Fe	MnO	CaO	SiO_2	Rückstand *)	Summe
15,82	62,18	1,81	1,21	16,29	0,96	1,90	99,67

*) Löslich in Kali.

Es verhalten sich nach Abzug von 0,374 Sauerstoff zur Berechnung von Eisenoxydul die Aequivalente Antimon, Sauerstoff zu Antimon, und Sauerstoff zu den Basen RO = 2,18 : 8,73 : 3, wonach sich nicht wohl eine andere Formel bilden läfst, als die von Damour vorgeschlagene 3 RO + SbO_4 + SbO_5, welche wohl richtiger = 2 (3 RO, SbO_5) + SbO_3, SbO_5 zu schreiben wäre.

Lindackerit. Als Lindackerit bezeichnete W. Haidinger (1) ein neues Mineral, welches von J. F. Vogl neben Kobaltblüthe und Nickelblüthe in den alten verlassenen Bauen der Eliaszeche zu Joachimsthal entdeckt worden ist. Es erscheint nach Vogl in durchscheinenden, glasglänzenden, span- bis apfelgrünen, rosettenförmig gruppirten, länglich rhomboïdischen Täfelchen von blafsgrünem bis weifsem Strich, Härte 2 bis 2,5 und von 2,0 bis 2,5 spec. Gewicht. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser, arsenige und schweflige Säure. Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt es Arsenikgeruch und schmilzt zur schwarzen Masse. Mit Borax und Phosphorsalz giebt es Kupferreaction. Kochendes Wasser löst dasselbe theilweise, verdünnte Chlorwasserstoffsäure gänzlich. — Die Analyse, von Lindacker ausgeführt, gab folgende Resultate :

AsO_3	SO_3	CuO	NiO	FeO	HO	Summe
28,58	6,44	36,34	16,15	2,90	9,82	99,78

Lindacker berechnete hiernach die Formel 2 CuO, 3 AsO_3 + NiO, 3 SO_3 + 7 HO.

Skorodit. Nach N. v. Kokscharow (2) kommt bei der Beresowsker Hütte, 15 Werst von Katharinenburg, Skorodit in schönen Krystallen vor, von gleicher Form wie die aus Sachsen.

Eisensinter. C. F. Rammelsberg (3) analysirte einen braunen

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 552. — (2) Besonderer Abdruck aus d. Verhandl. d. k. R. min. Gesellschaft zu St. Petersb., 1852 bis 1853. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 102.

durchsichtigen Eisensinter aus der Grube Stamm-Asser bei Schwarzenberg : Eisensinter.

SO_3	AsO_5	Fe_2O_3	HO *)	Summe
13,91	26,70	34,85	24,54	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Rammelsberg berechnete hieraus die Formel $2\ Fe_2O_3, 3\ SO_3 + 2\ (Fe_2O_3, AsO_5) + 24\ HO$.

Nach J. F. Vogl (1) kommt der Lavendulan auch auf den alten Bauen der Eliaszeche bei Joachimsthal vor, und J. Lindacker fand übereinstimmend mit Plattner, dafs derselbe im Wesentlichen ein wasserhaltiges Arseniat von Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Kalk ist. Lavendulan.

Nach C. U. Shepard (2) kommt bei Norwich in Massachusetts krystallisirter Triplit vor, und es sollen die Krystalle dem monoklinometrischen System angehören. Nach dieser Ansicht bezeichnet, wären sie Combinationen von $\infty P . \infty P n . \infty P \infty . (n P \infty)$ und 0 P. Die Messung mittelst des Reflexionsgoniometers ergab $\infty P = 130^0 45'$ bis $131^0 15'$; $\infty P : \infty P n = 167^0$; $0 P : \infty P \infty = 96^0$ und $0 P : (n P \infty) = 108^0$. Nach J. D. Dana, der überhaupt die Richtigkeit dieser Messungen bezweifelt, ist jedoch die Neigung von $0 P : \infty P \infty$ bei vielen Krystallen $= 90^0$ und gehören die Krystalle dem rhombischen System an, wofür auch die bekannten Spaltungsrichtungen sprechen (vgl. Triphyllin, S. 840). Triplit.

Nach N. v. Kokscharow (3) gehört der Fischerit nicht dem hexagonalen, sondern dem rhombischen System an und stellt Combinationen von $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0 P, \infty P . \infty \breve{P} 2 . 0 P$ oder von $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . 0 P$ dar. Die Neigung von ∞P bestimmte er mittelst des Reflexionsgoniometers an einem deutlich spiegelnden Krystall $= 118^0 32',5$ und diejenige von $\infty \breve{P} 2 = 99^0 56'$; beide Winkel im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Fischerit.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 555. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 445, aus Proc. of the Amer. Assoc. VI, 284. — (3) Materialien (vgl. S. 787), 31; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 449.

Lazulith. J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten Lazulith aus Sinclair-County in Nord-Carolina, wo derselbe in grofser Menge in Begleitung von Cyanit vorkommt. Das spec. Gew. war = 3,122.

	PO_5	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	SiO_2	Summe
I	43,38	31,22	8,29	10,06	5,68	1,07	99,70
II	44,15	32,17	8,05	10,02	5,50	1,07	100,96

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : PO_5 : HO ist hiernach = 6 : 15,33 : 25,18 : 5,14, wonach Smith und Brush die Formel 2 (3 RO, PO_5) + 5 Al_2O_3, 3 PO_5 + 5 HO bildeten.

Kryptolith. A. Kenngott (2) glaubt das Vorkommen des Kryptoliths im Apatit aus der übereinstimmenden Zusammensetzung beider erklären zu können, indem der Kryptolith, wenn man das Cer als Oxydul berechne, bis auf den Gehalt an Fluorverbindung die Zusammensetzung des Apatits habe; Wöhler hat aber selbst schon den bei der Analyse des Kryptoliths erhaltenen Ueberschufs aus der höheren Oxydation des Ceroxyduls beim Glühen desselben erklärt und die Formel 3 CeO + PO_5 berechnet.

Triphyllin. Nach A. Kenngott (3) ist das in C. U. Shepard's *Treatise on mineralogy, 3. edit.*, als Triplit von Norwich in Massachusetts aufgeführte Mineral nicht Triplit, sondern eine Pseudomorphose nach einem ursprünglich wasserfreien Phosphat von Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Lithion. Von C. U. Shepard selbst an das K. K. Hof-Mineraliencabinet in Wien gesandte monoklinometrische Krystalle von der Form ∞ P . (∞ P m) . 0 P tragen unverkennbar die Spuren der Umwandlung. Kenngott bestimmte daran ∞ P = 132° bis 135° im klinodiagonalen Hauptschnitt, (∞ P m) = 88° bis 90° im orthodiagonalen Hauptschnitt und ∞ P : 0 P = 93° bis 96°. (Nach W. J. Craw (4) ist das Mineral vielleicht zersetzter Triphyllin.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 370; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 177; Pharm. Centr. 1854, 166. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 607. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 611. — (4) Jahresber. f. 1850, 756; vgl. auch Triplit (S. 839).

Hierfür spricht aufser den ähnlich liegenden Spaltungsrichtungen auch das Sauerstoffverhältnifs von PO_5 : RO, welches Craw's Analyse I = 5 : 2,448, also nahe = 5 : 3 ergiebt, wenn man Mangan und Eisen als Oxydul berechnet.)

A. Kenngott (1) beobachtete, dafs vor dem Löthrohr geschmolzener Pyromorphit bei dem Wiedererkalten in Formen des regelmäfsigen Systems krystallisirte. Er erhielt ∞O und m Om . ∞O∞. (Es ist möglich, dafs, nach Verlust der Fluor- und Chlorverbindung, das zurückbleibende Phosphat dem regelmäfsigen System angehört; nach G. Rose (2) sind indefs die Polyeder des nach dem Schmelzen wieder erstarrten Pyromorphits unsymmetrische Aggregate einer grofsen Menge einzelner Krystalle.) Pyromorphit.

Ein Apatit von Faldigl (I) ist von Joy (3) und ein röthlich-weifser, durchscheinender, nadelförmiger Apatit von 3,565 spec. Gew. von Schlackenwalde (II) ist von C. F. Rammelsberg (4) analysirt worden: Apatit.

PO_5	CaO	Cl	Fe_2O_3	Summe
43,01	55,24	0,05	0,09	98,39
—	53,97	0,05	0,27 *)	—

*) nebst Manganoxyd.

Ein bedeutendes Lager, welches Blöcke bis über 200 Pfd. schwer von fast farblosem, durchscheinendem, oft spaltbarem Apatit liefert, ist nach W. T. Blake (5) bei Hundstown, Essex-County in New-York entdeckt worden.

Als wahrscheinlich neue Mineralspecies hat A. Damour (6) mit dem Namen Castelnaudit ein im diamantführenden Sande aus Bahia gefundenes Mineral bezeichnet. Es erscheint in weifslich-grauen bis blafsgelben, fettartig-diamantglänzenden, nach einem tetragonalen oder vielleicht rhombischen Prisma spaltbaren Körnern von Härte 5. Ein Kryställchen zeigte zwei gröfsere und zwei einander gegenüber liegende kleinere Pyramidenflächen mit Winkeln von Yttersspath. (Castelnaudit.)

(1) Wien. Acad. Ber. X, 180; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 570. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 294. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 51, aus Joy's Chem. researches, Göttingen 1853, 41. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 52. — (5) Sill. Am. J. [2] XIV, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 246. — (6) Instit. 1853, 78.

124° 23',5 in den Polkanten und von 96° 35' und 98° 20' über die Polecke gemessen. Vor dem Löthrohr entfärbt sich das Mineral ohne zu schmelzen, mit Borax und mit Phosphorsalz giebt es im Oxydationsfeuer farblose Perlen, und in Schwefelsäure löst es sich sowohl vor als nach dem Glühen. Eine qualitative Analyse ergab, dafs dasselbe ein wasserhaltiges Phosphat von Yttererde ist. — Damour erinnerte selbst an Xenotim (Ytterspath), und in der That weisen alle Eigenschaften bis auf den vielleicht unwesentlichen Wassergehalt auf diesen hin.

Selenit. Onofrit. F. Köhler (1) bezeichnete als Onofrit ein erdiges, stroh- bis citrongelbes Mineral, welches mit Quecksilberhornerz und gediegenem Quecksilber zu San Onofrio in Mexico vorkommt. Die Untersuchung ergab, dafs dasselbe selenigs. Quecksilberoxydul ist.

Sulfate. Bleivitriol. N. v. Kokscharow (2) hat einen sehr schönen Bleivitriolkrystall von Monte-Poni, Prov. d'Iglesias in Sardinien gemessen, wobei das Fadenkreuz eines zweiten Fernrohrs als gespiegelter Gegenstand benutzt werden konnte. Die Resultate sind folgende : $\bar{P}\infty = 103^\circ 43' 30''$, $\breve{P}\infty = 75^\circ 35' 30''$, beide im basischen Hauptschnitt, $\bar{P}\infty : \breve{P}\infty = 119^\circ 13' 0''$ und $\bar{P}\infty : \breve{P}2 = 142^\circ 8' 0''$. Aus den ersteren Winkeln berechnete Kokscharow das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und zur Brachydiagonale = 0,77556 : 1 : 0,60894, woraus für P im makrodiagonalen Hauptschnitt 89° 38' 0'', im brachydiagonalen Hauptschnitt 128° 48' 56'' und im basischen Hauptschnitt 112° 18' 26'' folgt.

Cölestin. In krystallisirtem Cölestin von Ischl in Oberöstreich fand C. v. Hauer (3) 55,96 pC. Strontian, 43,82 Schwefelsäure, 0,41 Wasser und Spuren von Eisenoxyd.

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 146; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 180; J. pr. Chem. LIX, 168; Ann. Ch. Pharm. LXXXVIII, 275. — (2) Materialien (vgl. S. 787), 34; im Ausz. Pogg. Ann. XCI, 156; Instit. 1854, 111. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. II, 397.

In Breithaupt's(1) Allomorphit (Varietät des Schwerspaths) von Unterwirbach bei Saalfeld fand C. v. Hauer (2) 63,34 pC. Baryt, 33,99 Schwefelsäure und 0,29 Wasser. Schwerspath. (Allomorphit.) (Calstronbaryt.)

Nach einer von Heidingsfeld (3) in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführten Analyse einer von Shepard selbst erhaltenen Probe Calstronbaryt von Schoharie in New-York, ist dieses Mineral nichts als ein strontian- und kalkhaltiger Schwerspath.

SO_3	BaO	SrO	CaO	Fe_2O_3	Summe
36,91	54,58	4,01	2,52	1,83	99,85

Shepard (4) hatte 22,30 pC. kohlens. Strontian und 12,50 kohlens. Kalk neben 65,55 schwefels. Baryt darin gefunden. Das von ihm untersuchte Mineral war demnach ein Gemenge.

Nach A. Kenngott (5) ist Thomson's *Sulphato-Carbonate of Barytes* keine Pseudomorphose nach Schwerspath oder Witherit, sondern eine wahre Mineralspecies. Die grofsen Krystalle des Minerals von der hexagonalen Combination ∞ P . P sind nach seiner Untersuchung Aggregate sehr kleiner, homolog gruppirter Kryställchen, welche Combinationen einer sehr stumpfen hexagonalen Pyramide mit zugeschärften Mittelkanten darstellen. Die Messung mittelst des Reflexionsgoniometers ergab deren Polkanten annähernd = 160° und die Mittelkanten zwischen 37 und 38°. Sulphato-Carbonate of Barytes.

Nach H. J. Brooke (6) kommt zusammen mit Glauberit und Tiza (Hayesine) zu Tarapaca auch Thenardit vor. Eine von A. Dick ausgeführte Analyse gab 42,37 pC. Natron, 55,11 Schwefelsäure und 2,19 unlöslichen Rückstand. Thenardit.

Nach A. Kenngott (7) kommt der Glauberit in den östreichischen Staaten wahrscheinlich nicht vor, denn alle Brongniartin. (Glauberit.)

(1) Breithaupt's Handb. d. Min., II, 198. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 152. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 206. — (4) Sill. Am. J. XXXIV, 161. — (5) Wien. Acad. Ber. XI, 752. — (6) Phil. Mag. [4] V, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 362. — (7) Wien. Acad. Ber. XI, 386.

im K. K. Hof-Mineraliencabinet in Wien befindlichen, als Glauberit bezeichneten Handstücke aus Oestreich erwiesen sich als Polyhalit, bis auf ein einziges, dessen Abstammung von Ischl Kenngott bezweifelt. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse ergab für diesen Glauberit 20,37 pC. Kalk, 21,60 Natron und 57,52 Schwefelsäure nebst 0,51 beigemengten Chlornatriums (1).

Gyps. A. Kenngott beschrieb eine eigenthümliche Verwachsung von faserigem mit blätterigem Gyps (2); zwei Gypskrystalle mit Flächen (wahrscheinlich Zwillingsflächen) im Inneren, die eine die schärferen Combinationskanten von ∞ P . — P verbindend, die andere in der Richtung der stumpferen Combinationskanten von ∞ P . — P liegend (3); einen eigenthümlich gekrümmten (4) und einen eigenthümlich gebildeten Krystall (5); einen Krystall mit beweglicher Luftblase (6); einen Vierling nach ∞P (7) und einen Drilling, nach ∞ P ∞ verwachsen (8). Das spec. Gew. des Gypses bestimmte Kenngott (9) als Mittel von 15 Wägungen verschiedener Varietäten = 2,317.

Polyhalit. C. v. Hauer (10) analysirte fleischfarbigen dickstänglichen Polyhalit von Hallstadt (I) und fleischfarbigen blätterigen, stark perlmutterglänzenden Polyhalit von Ebensee (II), beide vorher bei 100° getrocknet.

	SO_3	CaO	MgO	KO	Na	Cl	Fe_2O_3	HO	Summe
I	47,45	23,23	3,83	8,00	4,82	7,34	Spur	5,58	100,25
II	53,28	25,19	4,51	10,33	0,09	0,14	0,41	6,05	100,00

Kenngott berechnete hiernach die Formel 2 [3 (CaO, MgO, KO) 2 SO_3] + 3 HO, 2 SO_3 = 2 (RO, SO_3) + HO.

Für einen rothen Polyhalit fand Joy (11) folgende Zusammensetzung :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 776. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 561. — (3) Daselbst, XI, 291 u. 379. — (4) Daselbst, XI, 378. — (5) Daselbst, XI, 381. — (6) Daselbst, XI, 380. — (7) Daselbst, XI, 293. — (8) Daselbst, XI, 382. — (9) Daselbst, XI, 380. — (10) Wien. Acad. Ber. XI, 383; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 632; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 899. — (11) Joy's misc. chim. researches, Göttingen 1853, 46; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 194.

CaO, SO_3	MgO, SO_3	KO, SO_3	NaO, SO_3	FeO	NaCl	HO	Summe
42,78	19,05	28,11	0,75	0,36	1,75	6,41	99,21

Manganalaun.

Nach einer von L. D. Gale (1) ausgeführten Analyse ist der in nadelförmigen Krystallen bei Alum Point am grofsen Salzsee vorkommende Alaun Manganalaun. Eine umkrystallisirte Probe gab folgende Resultate :

SO_3	Al_2O_3	MnO	HO	Summe
18,0	4,0	8,9	73,0	103,9

Jarosit.

Als Jarosit bezeichnete Breithaupt (2) ein neues, bei der Zersetzung von Spatheisenstein entstandenes Mineral aus dem Baranco Jaroso der Sierra Almagrera in Spanien. Es erscheint in nach 0 R spaltbaren gelb-braunen Rhomboëdern von 3,256 spec. Gew., bei deren Analyse Th. Richter folgende Resultate erhielt :

SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	KO	HO	Summe
28,8	52,5	1,7	6,7 *)	9,2	98,9

*) Mit sehr wenig Natron.

Rammelsberg berechnete hiernach die Formel $[KO, SO_3 + 4 (Fe_2O_3, SO_3) + 6 HO] + Fe_2O_3, HO$, und erinnert daran, dafs das Gelbeisenerz von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen (3) ähnlich zusammengesetzt sei.

Pyromelin.

Als Pyromelin bezeichnete F. v. Kobell (4) ein blafsberggrünes erdiges Mineral, welches als krustenartiger Ueberzug und als Ausfüllung schmaler Klüfte mit gediegenem Wismuth in einem quarzigen Gestein 1825 auf der Friedensgrube bei Lichtenberg im Baireuthischen vorkam. — Die qualitative Untersuchung ergab als wesentlichen Bestandtheil wasserhaltiges schwefels. Nickeloxydul, gemengt mit etwas arseniger Säure. Eine quantitative Untersuchung konnte aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

Carbonate. Leadhillit.

P. A. Kotschubey (5) hat ein derbes graulichweifses fettglänzendes und nach einer Richtung deutlich spalt-

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 434, aus Stanbury's Report, 420. — (2) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 139, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg., 1852, Nr. 5. — (3) Rammelsb. Handw., I, 203. — (4) J. pr. Chem. LVIII, 44, aus d. gel. Anz. d. bayr. Acad.; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 175; Jahrb. Miner., 1853, 836. — (5) Materialien (vgl. S. 787), 76.

bares Mineral auf Brauneisenstein aus dem Nertschinki'schen als Leadhillit erkannt. Die Analyse gab als Mittel von zwei Bestimmungen 26,98 pC. schwefels. Bleioxyd und 73,56 pC. kohlens. Bleioxyd. Das spec. Gew. bestimmte Gadolin = 6,550 und Kokscharow = 6,526.

Alstonit. Bei der Analyse eines besonders reinen Alstonits erhielt C. v. Hauer (1) 65,71 pC. kohlens. Baryt und 34,29 pC. kohlens. Kalk nebst Spuren von Kieselsäure, wonach der Alstonit genau gleiche Mischungsgewichte von beiden Carbonaten enthält.

(Bicalcareo-Carbonate of Barytes.) A. Kenngott (2) hat sich bei der Untersuchung der im k. k. Hofmineraliencabinet befindlichen Krystalle von Thomson's *Bicalcareo-Carbonate of Barytes* überzeugt, dafs dieses Mineral nur eine Varietät des Alstonits ist, zu welchem es auch Hausmann stellte. Die scheinbaren spitzen hexagonalen Pyramiden sind übrigens nicht, wie Hausmann annahm, Sechslinge, sondern Drillinge von drei spitzen rhombischen Pyramiden, deren gleichnamige Nebenaxen sich unter Winkeln von 60° schneiden. (Als solche sind dieselben auch schon von Dufrénoy (3) gedeutet worden.)

Kalkspath. Arragonit und Sandkalk. J. Fournet (4) gelangte bei der Untersuchung der Stalactite in den Höhlen von Brudore und Saint-Nizaire zu demselben Schlufs, wie Haidinger (5), dafs sich nämlich der Kalk zuerst als weiche Masse absetze und erst später krystallinisch werde. — Einen Einschlufs von Kalkspath neben Arragonit in Chalcedon (6), sowie einen Einschlufs von Kalkspath in Arragonit (7) hat A. Kenngott beschrieben. Das spec. Gew. des Kalkspaths bestimmte er als Mittel von 6 Wägungen verschiedener Kalkspathkry-

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 991; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 832. — (2) Wien. Acad. Ber. XI, 750. — (3) Dufrénoy, Traité de Min., II, 177. — (4) Compt. rend. XXXVI, 987; vergl. den Bericht über chem. Geologie. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1221. — (6) Wien. Acad. Ber. XI, 290. — (7) Daselbst, XI, 12.

stalle = 2,943. — Hochstetter (1) verglich die Formen des Kalkspaths mit denen des regelmäfsigen Systems in rhomboëdrischer Stellung. — In den bekannten Sandkalkkrystallen von Fontainebleau fand auch Delesse (2) bis zu 63 pC. Sand (3). Ein ganz gleicher Sandkalk in bis zu 5 Zoll langen Krystallen findet sich nach J. Pearson (4) in grofser Menge an der Küste der Bai von Saldanha und der Insel Ichaboe. — Das Kalkspathrhomboëder 4 R fand E. J. Chapman (5) öfters in fossilen Muscheln. Kalkspath. Aragonit und Sandkalk.

Braunspath von Freiberg (I) wurde von Schmidt (6) und Braunspath von Siegen (II) von Schnabel (7) analysirt. Braunspath.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	SiO_2	Summe
I	56,45	18,89	15,94	10,09	0,38	101,75
II	50,00	34,03	13,26	2,57	0,32	100,18

C. v. Hauer (8) analysirte folgende Varietäten von Ankerit aus den Salzburger Alpen : I und V vom Nickelbergbau im Schwarzleothal, II vom Bergbau Sommerhalte und III, IV vom Bergbau Kohlmannsegg. Ankerit.

	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Unlöslich.	HO, Org. Mat.	Summe
I	18,19	0,90	74,22	5,44	1,25	100,00
II	25,41	47,75	23,50	2,30	1,04	100,00
III	19,76	46,80	28,53	4,77	0,14	100,00
IV	28,33	3,83	60,00	6,34	1,50	100,00
V	7,56	45,17	34,14	11,62	1,51	100,00

*) nebst Spuren von Mangan in II, III und V und von Thonerde in V.

In körnigem Bitterkalk (Dolomit) aus dem Serpentin von Texas, Lancaster-County, fand T. H. Garrett (9) 51,90 pC. kohlens. Kalk, 46,86 kohlens. Magnesia und 1,24 Eisenoxyd. Bitterspath.

In einer gelben krystallinischen Ausfüllungsmasse eines sehr grofsen Blasenraums in Melaphyrmandelstein von Tannhof bei Zwickau fand G. Jenzsch (10) 45,36 pC. Magnesia, Talkspath. (Magnesit.)

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 830. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 600. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1222. — (4) Instit. 1853, 392, aus Brit. assoc. for the adv. of science, Hull 1853. — (5) Phil. Mag. [4] VI, 116. — (6) u. (7) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 68. — (8) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 827. — (9) Sill. Am. J. [2] XV, 334. — (10) Jahrb. Miner. 1853, 585.

Talkspath. (Magnesit.) 2,26 Eisenoxydul, 1,12 Thonerde, 50,79 Kohlensäure und 0,46 Wasser. Das spec. Gew. war = 3,007 bis 3,076. — Nach J. L. Smith und G. J. Brush (1) ist das bisher für faserigen Magnesit gehaltene Mineral aus dem Serpentin von Hoboken faseriger Arragonit.

In derbem Magnesit mit muschligem Bruch von Adolphsthal bei Krumau in Böhmen fand C. v. Hauer (2) 79,00 pC. kohlens. Magnesia, 2,00 kohlens. Kalk, 1,26 kohlens. Eisenoxydul und 16,78 Unauflösliches.

Breunnerit. Krystallisirten Breunnerit aus dem Tyroler Talkschiefer hat Joy (3) analysirt.

CO_2	MgO	CaO	FeO	SiO_2	Summe
49,17	31,60	1,97	16,09	1,17	100,00

Manganspath. Stein hat auf Klüften von halbzersetztem braunem Porphyr bei Oberneisen unweit Diez in Nassau die von Breithaupt als Himbeerspath bezeichnete Varietät des Manganspaths gefunden, und F. Sandberger (4) bemerkte daran ein bisher noch nicht beobachtetes spitzes Rhomboëder mit Polkantenwinkeln von 68°, welches nach seiner Ansicht = $^7/_2$ R. wäre.

Eisenspath. An Eisenspath von Steinheim beobachtete F. Sandberger (5) das Rhomboëder 4 R. Die Polkante fand er = 66°.

C. Schnabel (6) analysirte Eisenspath von der Grube Emma (I) und von der Grube Gute Hoffnung (II) bei Hamm an der Sieg.

	FeO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_2	Summe
I	74,75	17,00	0,22	6,64	3,37	101,98
II	71,89	19,00	0,41	4,61	5,74	101,65

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 215; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 167; Pharm. Centr. 1853, 362. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. IV, 830. — (3) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 161. — (4) Pogg. Ann. LXXXVIII, 491; Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 9. Heft (1853), 46; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 181. — (5) Jahrb. des Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 9. Heft (1853), 47. — (6) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., Jahrg. X, 123.

Galmei.

Gellhorn (1) analysirte (auf mafsanalytischem Wege, vgl. S. 675) I) weifsen dichten Galmei von der Planetgrube bei Tarnowitz in Oberschlesien, II) desgleichen von der Mariengrube bei Miechowitz, III) rothen dichten Galmei von derselben Grube, IV) weifsen dichten Galmei von der Scharleygrube bei Beuthen, und V) rothen dichten Galmei aus Polen.

	ZnO	CO_2 *) u. HO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3 u. CaO	Summe
I	49,77	31,22	(	20,48	)	101,47
II	27,02	26,63	10,86	16,58	19,79	100,88
III	39,15	30,36	17,40	0,35	12,74	100,00
IV	42,12	30,35	1,49	8,42	17,60	99,98
V	48,07	29,43 4,06	(	18,03	)	99,59

*) Kohlensäure und Wasser als Glühverlust bestimmt.

Uran-Kalk und Kupfer-Carbonate. (Voglit.)

Auf dem Fludergang der Eliaszeche zu Joachimsthal hat J. F. Vogl (2) zwei neue Uranmineralien gefunden, wovon das eine ein wasserhaltiges Carbonat von Uranoxydul und Kalk ist, während das andere, für welches W. Haidinger den Namen Voglit vorschlägt, zugleich noch Kupferoxyd enthält. Das erstere erscheint in kleinkörnigen Aggregaten in Uranpecherz eingesprengt, oder als Ueberzug darauf, ist zeisiggrün, halbdurchsichtig bis durchscheinend mit gelblichgrüner Farbe, glasglänzend und auf Spaltungsflächen perlmutterglänzend. Die Härte ist = 2,5 bis 3. Der Voglit erscheint in kleinen milden perlmutterglänzenden, smaragdgrünen bis lebhaft grasgrünen rhomboidischen Krystallblättchen, ähnlich dem Gyps, mit Winkeln von annähernd 100° und 80°, welche einer der Seiten parallel gestreift und nach Haidinger dichromatisch sind, nämlich apfelgrün polarisirt in einer Linie durch die zwei stumpfen Winkel und dunkel berggrün polarisirt senkrecht darauf. Beide Mineralien sind vor dem Löthrohr unschmelzbar und lösen sich vollständig unter Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure. Die Analyse, von J. Lindacker ausgeführt, ergab für das erstere Mineral die neben I stehenden und für das zweite, den Voglit, die neben II stehenden Resultate.

(1) Pharm. Centr. 1853, 291. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. II, 221.

Uran-Kalk und Kupfer-Carbonate. (Voglit.)

	UO	CaO	CuO	CO_2	HO	Summe
I	37,03	15,55	—	24,18	23,24	100,00 *)
II	37,00	14,09	8,40	26,41	13,90	99,80

*) Mittel aus drei Analysen.

Aus I berechnete Lindacker die Formel UO, CO_2 + CaO, CO_2 + 5 HO, und aus II die Formel 2 (UO, CO_2 + CaO, CO_2) + 3 CuO, 2 CO_2 + 14 HO.

Nickelsmaragd.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) erhielten bei der Analyse von Silliman's d. j. (2) Nickelsmaragd dieselben Resultate, wie dieser, und es sind hiermit die von mehreren Seiten bezüglich der Eigenthümlichkeit dieses Minerals erhobenen Zweifel (3) beseitigt (I). Eine offenbar mit vielem Nickelgymnit (4) gemengte Probe von Nickelsmaragd analysirte T. H. Garrett (5) (II).

	NiO	MgO	CO_2	HO	SiO_2	Al_2O_3, Fe_2O_3	CaO	Summe
I	56,82	1,68	11,63	28,87	–	—	—	100,00
II	30,83	16,57	4,36	8,55	36,82	1,39	3,83	102,35

Lanthanit.

W. P. Blake (6) hat ein aus Lanthanoxyd, Didymoxyd, Kohlensäure und Wasser zusammengesetztes Mineral beschrieben, welches von W. W. Dickenson in einem Galmeilager bei Bethlehem in Lehig-County in Pennsylvanien entdeckt wurde. Es erscheint in bis zu 3 Zoll dicken, schön gelben Aggregaten von perlmutterglänzenden, scheinbar rechtwinkeligen Blättchen mit zugeschärften Kanten. Unter dem Mikroscop erscheinen sie als rhombische Täfelchen mit Winkeln von 93°,5 bis 94° und 86° bis 86°,5. Im polarisirten Licht zeigen sie doppelte Strahlenbrechung. Die Härte fand Blake = 2 und das spec. Gew. annähernd = 2,666. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral unter Brausen. Eine von J. L. Smith ausgeführte Analyse gab 54,90 pC. Lanthanoxyd und Didymoxyd, 22,58 Kohlensäure und 24,09 Wasser, wonach Smith die For-

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 52; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 282; Pharm. Centr. 1853, 824. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1225. — (3) W. Phillips' Mineralogy, new edit. by Brooke and Miller, 675; Genth in Sill. Am. J. [2] XVI, 370. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 864. — (5) Sill. Am. J. [2] XV, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 362. — (6) Sill. Am. J. [2] XVI, 228; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 374.

mel $LaO, CO_2 + 3 HO$ berechnete. Er erhielt bei wiederholten Bestimmungen 54,27, 54,93 und 54,64 pC. Oxyde, 19,13, 19,93 pC. Säure und 45,07, 45,36 pC. Glühverlust. Smith hält das Mineral für Lanthanit, indem er es für möglich hält, dafs das von Hisinger untersuchte Mineral unrein gewesen sei.

Hydromagnesit.

J. L. Smith und G. J. Brush (1) haben im Serpentin der Wood's Mine und Low's Mine bei Texas in Pennsylvanien Hydromagnesit in Form von strahlig-faserigen, dem Thomsonit ähnlichen Massen und auch in deutlichen, im äufseren Ansehen dem Stilbit gleichenden Krystallen gefunden. Sie sind nach einer Richtung sehr deutlich spaltbar und sollen dem monoklinometrischen System angehören. Ihre Härte ist = 3 bis 3,5 und ihr spec. Gew. = 2,145 bis 2,18. Die Analyse gab folgende Resultate :

	MgO	FeO	MnO	CO_2	HO	Summe
I	43,20	Spur	Spur	36,69	20,11	100,00
II	42,51	Spur	Spur	35,70	21,79	100,00
III	42,30	Spur	Spur	36,74	20,96	100,00
IV	44,00	Spur	Spur	36,60	19,40	100,00

Zwei directe Bestimmungen ergaben den Wassergehalt = 20,10 und 19,83 pC.

Aus dem Mittel der Analysen I und II, zu denen von beigemengtem Brucit sorgfältig gesondertes Mineral diente, ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $MgO : CO_2 : HO$ = 1 : 1,551 : 1,045, woraus die bekannte Formel $3 (MgO, CO_2 + HO) + MgO, HO$ folgt.

Lancasterit.

Nach J. L. Smith und G. J. Brush (2) ist Silliman's (3) Lancasterit ein mechanisches Gemenge von Hydromagnesit und Brucit. Das Mineral erscheint nach Silliman's Angabe theils in Form von Blättchen, theils in feinen Nadeln. Erstere gaben bei der Analyse die bei Brucit (S. 791)

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 214; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 167; Pharm. Centr. 1853, 361. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 213; im Ausz. J. pr. Chem. LIX, 166; Pharm. Centr. 1853, 361; Jahrb. Miner. 1854, 193. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 762.

neben Nr. I und II mitgetheilten Zahlen, und letztere die bei Hydromagnesit S. 851 neben Nr. III und IV stehenden.

Trona.

Nach W. H. Bradley (1) findet sich im Schlamm des Loonarsee's (im Gebiet des Nizam in Indien), der eine Salzquelle enthält und nach seiner Ansicht ein ehemaliger Krater ist, nach dessen Eintrocknen in der heifsen Jahreszeit eine Menge eines festen weifsen Salzes, welches die Eingebornen zum Waschen und zu Seife brauchen. Nach einer von R. Reynolds ausgeführten Analyse enthält es 67,0 pC. Natronsesquicarbonat, 31,0 Wasser und 2,0 Chlornatrium.

Borate. Boronatrocalcit. (Tiza, Hayesin.)

Allan Dick (2) analysirte Hayesin aus Peru (identisch mit Tiza oder Boronatrocalcit) (3).

BoO_3 *)	SO_3	CaO	NaO	KO	NaCl	Sand	HO	Summe
45,66	1,10	14,32	8,22	0,51	2,65	0,32	27,22	100,00

*) nebst etwa 1 pC. Salpetersäure aus dem Verlust bestimmt.

Eine offenbar mit der Tiza identische knollige, aufsen staubige, innen weifse, perlmutterglänzende und unter der Loupe eine Menge sehr regelmäfsiger vierseitiger Prismen zeigende Materie aus der Gegend von Iquique hat L. R. Lecanu (4) beschrieben. Sie gab bei der Analyse 26,35 pC. bors. Kalk, 13,44 bors. Natron, 5,04 schwefels. Natron, 9,87 Chlornatrium, 10,70 erdigen Rückstand und 34,6 Wasser, wovon 16,6 bei 100° hinweggingen. — Bei der Behandlung mit kaltem Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt ist, bleiben die Kryställchen nach Lecanu zurück, lassen sich aber in heifsem Wasser lösen und daraus durch Krystallisation wieder erhalten. Sie enthalten bei 100 getrocknet noch 29 pC. Wasser, während die wasserfreie Substanz 71,3 pC. Borsäure und 28,7 pC. Kalk enthält, wonach die Formel CaO, 2 BoO_3 + 4 HO wäre. Lecanu hält diese Substanz für eine neue Mineralspecies, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da die rohe Substanz

(1) Pharm. J. Trans. XII, 515 u. 517. — (2) Phil. Mag. [4] VI, 50; im Ausz J. pr. Chem. LIX, 504; Pharm. Centr. 1854, 168. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 779. — (4) J. pharm. [3] XXIV, 22; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 580; Instit. 1853, 107.

der Knollen auf 2 Aeq. Kalk fast genau 1 Aeq. Natron enthält, wie es Ulex bei der Tiza nachgewiesen und wie es auch aus Dick's Analyse folgt. Der Boronatrocalcit hat sich demnach wohl bei der Lösung in Wasser zersetzt. Uebrigens ist es nach den Analysen von Dick und Lecanu, so wie überhaupt wahrscheinlich, dafs das im Boronatrocalcit enthaltene Kalk-Borat = CaO, 2 BoO_3, und nicht = 2 CaO, 3 BoO_3 ist.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von J. L. Smith (1) ist das von C. U. Shepard als Warwickit, und von T. S. Hunt (2) als Enceladit bezeichnete Mineral im Wesentlichen ein Borotitanat von Magnesia und Eisen. Es enthält gegen 20 pC. Borsäure. Enceladit. (Warwickit.)

A. Kenngott (3) hat gefunden, dafs nicht nur der Chlorophan, sondern auch anders gefärbte Flufsspathe beim Glühen unter Entfärbung einen geringen Gewichtsverlust erleiden. Ebenso überzeugte er sich, dafs die meisten Flufsspathe beim Erwärmen phosphoresciren, dafs aber die Farbe des Lichts mit der des Minerals nicht im Zusammenhang steht, wie schon Sack zeigte. Die Farbe der Flufsspathe rührt nach seiner Ansicht sicherlich nicht von metallischen Stoffen her, scheint aber mit dem Fluor in Verbindung zu stehen, da andere fluorhaltige Mineralien, wie Apatit, gleiche Verschiedenheit der Farben zeigen. Fluoride, Chloride und Jodide. Flufsspath.

Kenngott (4) beschrieb auch eine Reihe von Flufsspathkrystallen mit eigenthümlicher Farbenvertheilung, so wie andere mit verschiedenartigen Einschlüssen (5). Das spec. Gew. des Flufsspaths (6) bestimmte er als Mittel der Wägung von 60 Varietäten = 3,183.

G. Bischof (7) analysirte I) weifses Steinsalz von Wieliczka, II) weifses Steinsalz und III) gelbes faseriges Steinsalz.

(1) Sill. Am. J. [2] XVI, 293. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1204; f. 1851, 811. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 16 u. 22. — (4) Daselbst, X, 604. — (5) Daselbst, XI, 295. — (6) Daselbst, X, 295. — (7) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abtheil. 6, 1675.

Steinsalz.

Steinsalz von Berchtesgaden, IV) Steinsalz von Hall in Tyrol, V) Knistersalz von Hallstadt in Oestreich und VI) Steinsalz von Schwäbisch-Hall. — Alle waren bei 100° getrocknet.

	NaCl	KaCl	CaCl	MgCl	CaO, SO_3	Summe
I	100,00	—	—	Spur	—	100,00
II	99,85	—	Spur	0,15	—	100,00
III	99,92	—	—	0,07	—	99,99
IV	99,43	—	0,25	0,12	0,20	100,00
V	98,14	Spur	—	—	1,86	100,00
VI	99,63	0,09	0,28	—	—	100,00

Atakamit.

Mallet (1) erhielt bei der Analyse des Atakamits, dessen spec. Gew. = 4,17 bestimmt ward, folgende Resultate:

CuO	Cu	Cl	HO	Quarz	Summe
55,94	14,54	16,33	12,96	0,08	99,85

Jodsilber.

Nach Dufrénoy (2) befindet sich in der Mineraliensammlung der *école des mines* in Paris ein von Domeyko eingesandtes Handstück von Chlorbromsilber von Chanaveillo in Chili, auf welchem aufser bis zu 6 und 8 Millimeter grofsen Krystallen dieses Minerals auch weifse perlmutterglänzende *hexagonale* Täfelchen von Jodsilber von der Form 0 P . ∞ P . m P, deren Neigungswinkel von Descloizeaux gemessen werden konnten. Die quantitative Zusammensetzung konnte aus Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Pseudomorphosen. Magneteisen nach Glimmer.

W. Haidinger (3) denkt sich die Bildungsweise der früher von ihm beschriebenen Pseudomorphose von Magneteisen nach hexagonalem Glimmer aus dem Fassathal (4) in der Art, dafs in dem Glimmer, der, wenn man für die Kieselsäure R_2O_3 setze, mit dem Magneteisen gleiche allgemeine chemische Constitution habe, die alkalischen und erdigen Basen RO und R_2O_3, so wie die Kieselsäure Atom für Atom gegen Eisenoxydul und Eisenoxyd ausgewechselt worden seien, wobei das entstandene Magneteisen die rhomboëdrische Stellung der Glimmermolecüle beibehielt. Er

(1) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 57. — (2) Compt. rend. XXXVII, 968; im Ausz. Instit. 1854, 8. — (3) Wien. Acad. Ber. X, 88. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 899.

glaubt, dafs bei vielen andern Pseudomorphosen ein ähnlicher Vorgang stattgefunden habe.

Eisenglanz nach Kalkspath. G. Rose (1) hat eine sehr interessante, im königl. Mineraliencabinet zu Berlin befindliche Pseudomorphose von Eisenglanz nach Kalkspath von Altenberg in Sachsen beschrieben. Sie stellt einen 1½ Zoll breiten Durchkreuzungszwilling des Kalkspathrhomboëders R mit der Hauptaxe als Zwillingsaxe dar, welcher ganz aus 1 bis 2 Linien grofsen Eisenglanzrhomboëdern zusammengesetzt ist, wobei die Hauptschnitte der letzteren denen der Kalkspathrhomboëder parallel sind. Im Inneren ist der Eisenglanz dicht und vom Kalkspath nichts mehr übrig.

Brauneisenstein nach Malakolith. J. F. L. Hausmann (2) hat interessante Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Malakolith vom Silberberge bei Bodenmais in Bayern beschrieben. Die bis zu ¾ Zoll langen nelkenbraunen Krystalle sind Combinationen der seltenen Form (∞ P 2) mit ∞ P ∞ . — P . 0 P, oder aufser diesen noch mit 2 P . P ∞ und (2 P ∞), und enthalten unter einer dünnen festen Rinde eine lockere Masse von zerfressenem Ansehen, welcher zuweilen noch etwas Schwefelkies beigemengt ist, woraus nebst Magneteisen das Erzlager am Silberberg hauptsächlich besteht. Hausmann nimmt an, dafs das Eisenoxyd zum Theil von dem Malakolith selbst stamme, dessen übrige Bestandtheile bei der durch die Oxydation des Schwefelkieses veranlafsten Zersetzung ausgelaugt wurden.

Crucilit. Nach A. Kenngott (3) ist der Crucilit Thomson's eine Pseudomorphose, und zwar nicht unwahrscheinlich nach Staurolith. (Dufrénoy (4) hält dieselbe für zersetzte stark verzerrte Pantagondodekaëder von Schwefelkies.)

(1) Berl. Acad. Ber. 1853, 490; Pogg. Ann. XCI, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 689; Instit. 1854, 32. — (2) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1853, Nr. 3, 33; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 467; Instit. 1853, 202. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 20. — (4) Dufrénoy, Traité de Min., II, 457.

Talk nach Cyanit.

G. Bischof (1) analysirte einen von Blum erhaltenen Cyanit von Wustuben, der in Talk umgewandelt erschien.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Glühverlust	Summe
41,35	56,98 *)		0,71	0,96	100,00

*) aus dem Verlust bestimmt.

Bischof berechnete nach der erhaltenen Magnesia 2,18 pC. Talk und 97,82 Cyanit, wonach die Umwandlung nur oberflächlich war. Von der Thonerde und dem Eisenoxyd liefsen sich 0,48 pC. und von der Magnesia 0,22 durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen.

Kaolin nach Feldspath.

G. Bischof (2) fand bei der Analyse von zwei zersetzten Feldspathen, I) von Carlsbad und II) vom Raubschlöfschen (beide von Blum als Speckstein nach Feldspath bezeichnet), dafs die Substanz derselben Kaolin ist.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Verlust *)	Summe
I	51,56	28,59	5,08	0,90	5,78	8,09	100,00
II	53,32	33,60	3,83	1,30	4,95	3,00	100,00

*) Nach Bischof wahrscheinlich Alkalien.

Achtarandit.

Als Achtarandit bezeichnete A. Breithaupt (3) ein in der Form $\frac{m O m}{2}$ krystallisirtes, graulich-weifses bis grünlich-graues, im Inneren erdiges Mineral, welches porphyrartig in dem Gestein eingewachsen vorkommt, in welchem sich die bekannten Wiluit-Idokrase finden. Nach der qualitativen Analyse ist es ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Breithaupt hält dasselbe für eine Pseudomorphose nach Helvin.

Epidot nach Wernerit.

Gerhard vom Rath (4) hat eine interessante Pseudomorphose von Epidot nach Wernerit beschrieben. Mehrere Krystalle von der Form $\infty P . \infty P \infty$ (Enden abgebrochen), aus hellgrünem, körnigem Epidot von 3,223 spec. Gew. bestehend, sitzen auf einer dunkelgrünen Masse und in dieselbe fortsetzend, welche G. Rose für Augit erklärte, der

(1) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abtheil. 6, 1503. — (2) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, Abth. 6, 1499. — (3) Jahrb. Miner. 1853, 596, aus d. berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, 370. — (4) Pogg. Ann. XC, 307; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 447; Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 105; Pharm. Centr. 1853, 759.

in Umwandlung in Hornblende begriffen sei (Uralit). Die Analyse des Epidots ergab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
37,92	19,21	15,55	22,68	0,25	0,23	0,39	2,51	98,74

Liebenerit. Den Liebenerit vom Monte Viesena in Tyrol analysirte C. v. Hauer (1) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO, CO_2	Summe
44,45	38,75	2,26	1,58	Spur	2,79	6,45	4,75	101,03

(Giesekit.) A. Kenngott (2) ist bei der Untersuchung ausgezeichnet deutlicher Krystalle von Liebenerit (3) zu der Ueberzeugung gelangt, dafs dieses Mineral bestimmt dem hexagonalen System angehört und eine Pseudomorphose ist; nicht aber nach Cordierit oder Nephelin, sondern mit dem ihm nahe stehenden Giesekit (4) nach einem bis jetzt noch nicht unverändert aufgefundenen Mineral.

Glimmer nach Wernerit. Gerhard vom Rath (5) analysirte grünlich-weifsen vollkommen durchsichtigen Glimmer (I) von Arendal in Norwegen, der sich durch Umwandlung von Wernerit gebildet hatte. Er hatte die Härte 2,5 und ein spec. Gew. von 2,833. Vor dem Löthrohr erhitzt wurde er silberweifs, ohne zu schmelzen. Dieser Glimmer war grofsen Wernerit-krystallen entnommen, deren Oberfläche ganz mit den Krystallflächen parallelliegenden Glimmerblättchen, Quarz, Eisenkies und einer talkweichen Masse bedeckt war (welche Rath für eine Zwischenstufe zwischen Glimmer und Wernerit hält), und welche auch im Inneren ganz aus verworren liegenden Glimmerblättchen bestanden. — Zwei früher von G. Bischof (6) ausgeführte Analysen von Glimmer nach

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. I, 147; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 595; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 602. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 901. — (5) Pogg. Ann. XC, 288; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 121; J. pr. Chem. LX, 445; Pharm. Centr. 1853, 757. — (6) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 5. Abtheil., 1433; im Ausz. Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 121.

Glimmer nach Wernerit.

Wernerit von Arendal (II) und von Pargas (III) theilen wir nachträglich hier mit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CaO,CO_2	Summe
I	44,49	24,91	4,84	2,14	0,86	6,71	1,11	3,44	11,11	99,11
II	65,82	27,87		—	0,42	5,77	0,42	0,20	—	100,00
III	46,75	26,15		—	15,78	5,64	0,82	0,63	—	95,77

Nach Gerhard vom Rath wurde bei der Umwandlung des Wernerits in Glimmer der Kalk fort- und Eisenoxyd zugeführt, während Kali gegen Natron ausgetauscht wurde.

Weifsbleierz nach Hornblei.

Bei der Analyse der bekannten Pseudomorphosen von Weifsbleierz nach Hornblei aus Oberschlesien (1) fand Gellhorn (2) 82,43 pC. Bleioxyd, 16,21 Kohlensäure und 1,34 schwefels. Bleioxyd, nebst Spuren von Chlor.

Kalkspath nach Arragonit.

G. Rose (3) beschrieb eine Pseudomorphose von Kalkspath nach Arragonit aus der Emericusgrube bei Offenbanya in Siebenbürgen. Sie ist ein Arragonit-Drilling, der hexagonalen Form ∞P . 0P ähnlich, mit 6 Seitenkantenwinkeln von 116° 16′ und zwei einspringenden Winkeln von 168° 48′ (also *mésotome basé*, Fig. 23, Tab. 25 in Hauy's Atlas), dessen Flächen ganz drusig von Kalkspath-Zwillingen, der Skalenoëder R^3 ist, deren Zwillingsfläche senkrecht auf der kürzeren Skalenoëderkante steht und welche so in den Arragoniten liegen, dafs diese Kante der Makrodiagonale der letzteren parallel ist. Die Spaltungsrichtungen der bedeckenden Krystalle gehen durch den ganzen Krystall hindurch, daher dieser gänzlich Kalkspath ist.

Prosopit.

Bei genauerer Untersuchung mehrerer Exemplare einer früher in dem Zinnstock bei Altenberg vorgekommenen und bisher für Speckstein nach Schwerspath gehaltenen Pseudomorphose fand Th. Scheerer (4), dafs deren Masse aus Kaolin besteht, während ihre der des Schwerspaths zwar

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 768. — (2) Pharm. Centr. 1853, 289. — (3) Berl. Acad. Ber. 1853, 492; Pogg. Ann. XCI, 147; Pharm. Centr. 1853, 689; Instit. 1854, 32. — (4) Pogg. Ann. XC, 315; Verhandl. d. bergm. Ver. in Freiberg 1853, 11. Oct.; im Ausz. Jahrb. Miner. 1854, 189; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, 6.

sehr ähnliche, aber monoklinometrische (1) Krystallform einem bisher nicht bekannten Mineral angehört, von welchem sich in einigen Exemplaren der Pseudomorphose noch vollkommen erhaltene Reste vorfanden. Das Mineral, welches Scheerer Prosopit (πρόςωπον, Maske) nannte, ist farblos, glasglänzend, vollkommen durchsichtig, von Härte 4,5, und zeigt zwei wahrscheinlich den Flächen einer Hemipyramide parallel liegende Spaltungsrichtungen. Nach einer qualitativen Analyse (zu einer quantitativen reichte das verwendbare Material nicht hin) ist dasselbe eine wasserhaltige Verbindung von Fluorcalcium mit Fluoraluminium. Die Form der Pseudomorphosen bestimmte Scheerer als P . $\bar{P}$n . ∞ $\breve{P}$ 2 . $\breve{P}$ ∞ . $\breve{P}$ 3 . ∞ $\breve{P}$ ∞ (mit Schwerspath verglichen), und die Messung mittelst des Anlegegoniometers ergab ∞ $\breve{P}$ 2 = 77,5°, P = 132°, $\breve{P}$∞ = 116,5°, $\breve{P}$ 3 = 119°, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Für den Kaolin fand R. Richter folgende Zusammensetzung, entsprechend der Formel 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO : Prosopit.

SiO_3	Al_2O_3	HO	CaO	Summe
45,63	39,89	13,70	0,60	99,82

Nach J. D. Dana (2) wäre der Prosopit homoëomorph mit Datolith.

Aufser den vorstehenden ist eine grofse Anzahl zum Theil sehr interessanter Pseudomorphosen noch beschrieben worden von A. Breithaupt (3), E. Dieffenbach (4), E. J. Chapman (5), W. Haidinger (6) und Reufs (7), über welche wir aus Mangel an Raum jedoch nicht näher berichten können.

(1) Nach Scheerer's Zeichnung zu urtheilen, wenn nicht eine Hemiedrie der Art, wie am Humit (vgl. Jahresber. f. 1851, 808) angenommen werden soll. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 452. — (3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1853, 372. 374. 399. 400. 401. 402. 403. 404; Jahrb. Min. 1853, 600. 601. 695. 700. 708. 837. 843. 844. — (4) Bericht d. Oberhess. Gesellschaft f. Nat. u. Heilk. III (1853), 138; Jahrb. Miner. 1853, 461. — (5) Phil. Mag. [4] VI, 121. — (6) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 4. Jahrg., Nr. I, 160. — (7) Wien. Acad. Ber. X, 44; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 475.

Endogene Pseudomorphosen.

Als endogene Pseudomorphosen bezeichnet A. Knop (1) diejenigen Krystalle, welche von innen nach aufsen veränderte Beschaffenheit zeigen. Er zählt hierher das aus der heifsen Lösung zuerst undurchsichtig, später aber aus der kälteren Lösung durchsichtig krystallisirende salpeters. Bleioxyd, durch Erhitzen innen trüb gewordene Eisenvitriolkrystalle u. a. m. (vgl. S. 369).

Paramorphosen.

Nach einer ausführlicheren Discussion, betreffend die Wichtigkeit des Studiums der Pseudomorphosen überhaupt, so wie die Nothwendigkeit einer möglichst umsichtigen und scharfen Kritik bei der Deutung ihrer Bildung, hat Th. Scheerer (2) einige der früher (3) nur kurz als Beispiele angeführten Paramorphosen genauer beschrieben, zu welchen seiner Ansicht nach auch der Uralit, so wie ein von ihm bei Myra unweit Arendal gefundener Augitkrystall mit divergirend faserigem Gefüge gehören dürfte.

(Feldspath nach Skapolith.)

1) Feldspath nach Skapolith aus einem krystallinischen, aus Feldspath und Glimmer bestehenden Gestein bei Snårum in Norwegen. Die Krystalle von der Form ∞P . ∞P∞ . P bestehen im Inneren aus regellos mit einander verwachsenen Feldspathkörnern von 2,59 spec. Gew., deren Spaltungsrichtungen mit den Flächen des Skapoliths in keiner Beziehung stehen. Zwei Analysen, die eine von Scheerer, die andere von Scheerer und R. Richter ausgeführt, gaben die unten neben I und II stehenden Resultate.

2) Feldspath nach Skapolith aus einem aus Feldspath und Hornblende bestehenden Gestein aus der Nähe von Krageroe. Die bis zu 6 Zoll langen, noch ganz scharfkantigen Krystalle von der Form ∞ P . ∞ P ∞ . P, zum Theil auch mit 0 P und von 2,60 spec. Gew., zeigen innen die Structur eines feinkörnigen Marmors. Vgl. Analyse III, von R. Richter ausgeführt.

(1) Pharm. Centr. 1853, 17. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 1. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 902.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	66,68	20,20	0,49		1,87	0,46	—	—	0,19	—
II	66,83	19,90	0,39	0,20	1,56	0,39	10,13	—	0,25	99,65
III	68,00	18,87	0,57	—	0,21	Spur	10,52	1,11	0,45	99,73

Paramorphosen. (Feldspath nach Skapolith.)

Für den Feldspath von Snårum berechnete Scheerer aus Analyse II die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 3 SiO_3) und betrachtet denselben als einen Oligoklas-Albit (= 2 Aeq. Albit + 1 Aeq. Oligoklas). Der Feldspath von Krageröe ist Albit. — Nach ausführlicherer Entwickelung seiner Ansicht, wonach zu jedem Feldspath ein gleich zusammengesetzter Skapolith gehören soll (1), stellt Scheerer die Hypothese auf, dafs bei der Abkühlung des ursprünglich feurig-flüssigen granitischen Gesteins der Feldspath zuerst in der Form des Skapoliths herauskrystallisirt sei und sich bei weiterer Abkühlung unter Beibehaltung der äufseren Form in ein Aggregat von Feldspathkörnern umgewandelt habe.

(Spreustein.)

Auf ganz gleiche Weise erklärt Scheerer (2) die Bildung des von Blum (3) für eine Pseudomorphose von Natrolith nach Elaeolith erklärten Spreusteins. Aus der gleichfalls feurig-flüssigen Gesteinsmasse seien bei dem Erkalten Feldspath, Hornblende und Natrolith herauskrystallisirt, letzterer aber weder in der Form des Elaeoliths, wovon Scheerer im norwegischen Zirkon-Syenit nur einen einzigen Krystall fand, noch in der Form des auf nassem Wege gebildeten Natroliths, sondern in einer ihm nur bei der Bildung in hoher Temperatur eigenen, derjenigen der Hornblende ähnlichen monoklinometrischen Form $\infty P \cdot (\infty P \infty) \cdot P \cdot n P \infty$, an welcher er ∞P annähernd $= 125^0$, $P = 136^0$ und $\infty P : (\infty P \infty) = 118^0$ bestimmte.

Palaeokrystalle und Kernkrystalle.

W. Haidinger (4) betrachtet die zuerst von W. Stein als Paramorphosen bezeichneten Krystalle als nicht wesent-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 902. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 26; im Ausz. Berg- und hüttenm. Ztg. 1853, 270; Jahrb. Miner. 1853, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 901. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 479; Wien. Acad. Ber. X, 88 bis 102; XI, 397.

Palaeokrystalle und Kernkrystalle. lich verschieden von den Pseudomorphosen. Gleich den letzteren seien sie nichts anderes als Materien in fremder Krystallform, wenn auch die ursprüngliche Materie dieselbe blieb. Für die ursprünglichen, durch Pseudomorphose oder Paramorphose umgewandelten Mineralien schlägt Haidinger die Bezeichnung Palaeokrystalle vor (Palaeo-Augit, Palaeo-Natrolith). — Scheerer's (1) Kernkrystalle (z. B. Bleiglanz-Krystalle in Kalkspath und mit einem Kern von Kalkspath) betrachtet Haidinger als gewöhnliche Einschlüsse. — W. Stein's Prioritätsrecht anerkennend betrachtet Scheerer (2) die Paramorphosen jetzt selbst nur noch als Varietäten der Pseudomorphosen, bei welchen nur Umsetzung der Atome im Krystall stattgefunden habe, während sich die übrigen Pseudomorphosen durch Atomwanderung über die Grenzen des Krystalls hinaus bildeten.

Organoïde. Thierschit. J. Liebig (3) beschrieb einen von Thiersch zur Untersuchung erhaltenen Ueberzug einer Marmorsäule vom Parthenon. Derselbe stellte eine liniendicke schmutzig-graue Kruste von Härte 5 dar, welche unter dem Mikroscop im Sonnenlichte glänzend, opalähnlich und als eine Zusammenhäufung kleiner Wärzchen von concentrischem Gefüge erschien. Essigsäure löste unter Brausen etwas Kalk daraus auf und der Rückstand erwies sich als oxals. Kalk, der nach Liebig von Flechten herrührt, die auf dem Kalkstein vegetirten, bis die allmälig erzeugte Kruste von oxals. Kalk deren Vegetation hinderte. Liebig nannte die als neue Mineralspecies betrachtete Substanz Thierschit, indem er dabei an den von Sandall analysirten oxals. Kalk auf Kalkspathkrystallen aus Ungarn erinnerte (4).

Carolathin. Als Carolathin bezeichnete F. L. Sonnenschein (5) eine von Schönaich-Carolath in der Steinkohle der Grube

(1) Berg- u. hüttenm. Ztg., 22. Sept. 1852. — (2) Wien. Acad. Ber. X, 102. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 113; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 112; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 490. — (4) Phil. Mag. XVI, 449. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LX, 268; Pharm. Centr. 1854, 215.

Königin Louise zu Zabrze bei Gleiwitz in Oberschlesien Carolathin.
aufgefundene, äufserlich dem Honigstein ähnliche Substanz, welche dort in einzelnen Trümmern, oder als traubiger Ueberzug auf Kluftflächen vorkommt. Sie ist honiggelb bis schmutzig-weingelb, kantendurchscheinend, schwach fettglänzend, sehr spröde, von Härte 2,5 und von 1,515 spec. Gewicht. Im Glasrohr erhitzt giebt sie viel geruchloses Wasser und hinterläfst zuletzt eine schwarze, glänzende, zerreibliche Masse. Vor dem Löthrohr verglimmt sie ohne Flamme und hinterläfst einen weifsen Rückstand, welcher Thonerde und in Natronlauge lösliche Kieselsäure enthält. Von Chlorwasserstoffsäure wird die Substanz zersetzt. Der Wassergehalt und somit auch die Zusammensetzung der organischen Substanz liefs sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da sich letztere zersetzte, ehe das Wasser ausgetrieben war, was selbst bei 290° noch nicht vollständig geschah. Eine annähernde Bestimmung gab 15,10 pC. Wasser. Von Thonerde wurden 47,25 pC., von Kieselsäure 29,52 gefunden, und eine Verbrennung mit chroms. Bleioxyd gab 1,33 Kohlenstoff. Sonnenschein glaubt, dafs die in dem Mineral enthaltene Substauz zur Humussäure gehöre.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Magnetismus der Gesteine.

Nach Melloni (1) sind die Laven und fast sämmtliche Felsarten, die auf den einen oder den andern Magnetpol anziehend wirken, magnetisirt, und besitzen demgemäfs Punkte die mit südlichem, und Punkte die mit nördlichem Magnetismus begabt sind. Hinsichtlich der Erkennung dieses Verhaltens vgl. S. 253 f.

Entstehung von Gesteinen. Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

A. Streng (2) hat seinen im Jahresber. f. 1852, 953 mitgetheilten Untersuchungen vulkanischer Gesteine noch einige Analysen plutonischer Gesteine (Granite, Syenite, Diorite, Hornblendegesteine) hinzugefügt, und nach dem von R. Bunsen (3) aufgestellten Gesetze für die Gesteinsmischungen aus trachytischer und pyroxenischer Mineralmasse berechnet. Es ergiebt sich aus denselben, dafs auch in den älteren Erdperioden zwei Gesteinsheerde thätig waren, von denen der eine mit der normaltrachytischen, der andere mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung zusammenfällt, und dafs durch das Zusammenschmelzen beider Gesteine gebildet wurden, die zwar mineralogisch von den vulkanischen sehr abweichen, aber doch in ihrer Durchschnittszusammensetzung mit ihnen übereinstimmen.

(1) In den S. 253 angef. Abhandlungen; auch Berl. Acad. Ber. 1854, 10; Pharm. Centr. 1854, 172. — (2) Pogg. Ann. XC, 103; Ann. ch. phys. [3] XXXIX, 52. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847 f.

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxydul	Manganoxydul	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Wasser	Summe
A	73,13	12,49	2,58	0,57	2,40	0,27	4,13	2,61	0,53	98,71
Aa	74,49	12,72	2,63	0,58	2,44	0,28	4,21	2,65		100,00
Ab	74,49	15,46			2,25	0,79	3,00	4,01		100,00
B	71,20	12,81	4,54	0,39	2,02	0,35	4,76	2,86	0,43	99,36
Ba	71,97	12,95	4,59	0,39	2,04	0,36	4,81	2,89		100,00
Bb	71,97	16,89			3,18	1,38	2,77	3,81		100,00
C	76,02	12,71	1,25	0,31	1,20	0,14	4,90	2,44	0,48	99,45
Ca	76,81	12,84	1,27	0,31	1,21	0,14	4,95	2,47		100,00
Cb	76,67	14,23			1,44	0,28	3,20	4,18		100,00
D	69,31	16,40	4,30	0,03	3,06	0,83	2,87	3,29	0,84	100,93
Da	69,25	16,37	4,30	0,03	3,06	0,83	2,87	3,29		100,00
Db	69,25	18,42			4,19	2,02	2,58	3,59		100,00
E	68,38	17,87	2,40	0,85	3,12	0,85	2,99	3,58	0,80	100,84
Ea	68,35	17,86	2,40	0,85	3,12	0,85	2,99	3,58		100,00
Eb	68,35	18,94			4,52	2,23	2,44	3,52		100,00
F	71,46	15,57	1,81	0,09	1,43	0,58	6,39	2,03	0,76	100,12
Fa	71,92	15,67	1,82	0,09	1,44	0,59	6,48	2,04		100,00
Fb	71,92	16,92			3,18	1,38	2,78	3,82		100,00
G	71,93	12,89	5,56	0,10	1,81	0,47	4,88	1,86	0,49	99,99
Ga	72,29	12,95	5,58	0,10	1,83	0,48	4,90	1,87		100,00
Gb	72,29	16,70			3,02	1,29	2,80	3,90		100,00
H	73,41	14,87	1,73	0,20	1,79	0,34	4,33	2,58	0,57	99,82
Ha	73,96	14,99	1,74	0,20	1,80	0,35	4,36	2,60		100,00
Hb	73,96	15,75			2,43	0,91	2,97	3,98		100,00
I	72,11	15,60	1,58	0,26	1,26	0,34	5,00	2,27	0,83	99,20
Ia	73,30	15,85	1,56	0,27	1,28	0,35	5,08	2,31		100,00
Ib	73,30	16,14			2,68	1,06	2,90	3,92		100,00
K	68,27	14,35	3,50	—	3,85	3,79	5,54	1,80	1,18	101,78
Ka	67,86	14,27	3,48	—	3,33	3,77	5,50	1,79		100,00
Kb	67,86	19,22		—	4,71	2,36	2,12	3,48		100,00
L	55,02	19,32	7,51	0,51	8,52	4,33	1,21	2,75	0,97	100,14
La	55,48	19,48	7,57	0,51	8,60	4,37	1,22	2,77		100,00
Lb	55,48	26,21			9,27	5,24	1,28	2,52		100,00
M	61,72	13,57	7,16	0,33	5,88	3,33	3,37	3,12	0,95	99,43
Ma	62,67	13,79	7,27	0,33	5,97	3,38	3,42	3,17		100,00
Mb	62,67	22,13			6,62	3,56	1,94	3,08		100,00

A Bauschanalyse eines grobkörnigen Granits vom Streitberge, nördlich von Strigau im Riesengebirge. Er ist ein deutliches Gemenge von Orthoklas, Quarz, Oligoklas und Magnesiaglimmer. *Aa* ist die Analyse auf 100 und wasserfreie Substanz berechnet, *Ab* die Berechnung nach der Bunsen'schen Formel, und nach dieser ist dieser Granit

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

eine Mischung aus 1 Th. trachytischer auf 0,083 pyroxenischer Substanz. — *B* ist die Analyse eines den vorigen durchbrechenden feinkörnigen Ganggranits von denselben Gemengtheilen. *Ba* ist dessen Berechnung auf 100 und wasserfreie Substanz, *Bb* die Berechnung nach der Formel, nach welcher das Gestein aus 1 Th. trachytischer und 0,2 pyroxenischer Substanz besteht. — *C* ist die Analyse eines Granits von der Nordostseite der kleinen Sturmhaube im Riesengebirge. Er ist ein feinkörniges, inniges Gemenge von Feldspath, Oligoklas und Quarz, hier und da mit einzelnen schwarzen Punkten, die wahrscheinlich Hornblende sind, während der Glimmer ganz zu fehlen scheint. *Ca* ist die Berechnung auf 100 und wasserfreie Substanz, *Cb* die Berechnung nach der Formel. Das Gestein stimmt vollständig mit der normaltrachytischen Zusammensetzung überein und entspricht, wie die kieselerdereichsten trachytischen Gesteine Islands, einem Gemenge aus zweifachsaurer Thonerde und Alkali-Silicaten, in denen Kalk, Magnesia und Eisenoxydul fast ganz zurücktreten. — *D* ist die Analyse eines Granits vom Meerauge im Fischseethale am nördlichen Abhange des Tatragebirges (Karpathen). Er bildet ein grobkörniges Gemenge von Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer. *Da* ist die Analyse auf 100 und wasserfreie Substanz berechnet, *Db* die Berechnung nach der Formel, nach welcher 1 Th. trachytische auf 0,357 pyroxenische Substanz kommt. — *E* ist ein grobkörniger, gleichmäfsig gemengter Granit aus dem kleinen Kohlbachthale am östlichen Theile des Südabhanges des Tatragebirges. Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer sind seine Gemengtheile. *Ea*, *Eb* wie vorher. Er ist ein Gemenge von 1 Th. trachytischer auf 0,419 pyroxenischer Substanz. — *F* Granit aus dem Völkerthal am mittleren Theil des südlichen Abhanges des Tatra. Grobkörniges, weniger gleichmäfsig wie die vorigen gemengtes Gestein. Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer sind als Bestandtheile zu erkennen. *Fa*,

Fb wie vorher. Das Gestein enthält auf 1 Th. trachytische 0,202 pyroxenische Substanz. — *G* Granit von der grofsen Granitgruppe des Brockens, und zwar vom Holzemmenthale oberhalb Wernigerode. Feinkörniges Gemenge aus Orthoklas, Quarz und Magnesia-Glimmer. *Ga*, *Gb* wie vorher. Der Granit entspricht einer Mischung aus 1 Th. trachytischer auf 0,18 pyroxenischer Substanz. — *H* Granit von der Plefsburg in der Nähe des Ilsensteins. Feinkörniges, grau-braunes Gestein; besteht aus graulich-weifsem Orthoklas und Quarz, wenig Magnesia-Glimmer und noch weniger Oligoklas. *Ha*, *Hb* wie vorher. Das Gestein stimmt mit einem vulkanischen Mischlingsgestein überein, welches aus dem Zusammenschmelzen von 1 Th. trachytischer mit 0,10 pyroxenischer Substanz entstanden ist. — *I* Granit von Heidelberg, von dem feinkörnigen Ganggranit am linken Neckarufer. Er bildet ein gleichmäfsiges Gemenge aus Orthoklas, Quarz, Kali-Glimmer und Turmalin. *Ia*, *Ib* wie vorher. Er stimmt mit einem Mischlingsgestein aus 1 Th. trachytischer und 0,135 pyroxenischer Substanz überein. — *K* Grobkörniger Diorit aus einem Steinbruch zwischen Zwingenberg und dem Melibokus, wo er ein ebenfalls (*L*) analysirtes feinkörniges Hornblendegestein durchsetzt. Er ist ein grobkörniges Gestein, bestehend aus Orthoklas, Oligoklas (vorwaltend), Quarz und Hornblende. *Ka*, *Kb* wie vorher. Er entspricht einem Gemenge von 1 Th. trachytischer mit 0,45 pyroxenischer Substanz. — *L* Von dem vorigen durchsetztes, feinkörniges Hornblendegestein vom Melibokus. *La*, *Lb* wie vorher. Das Gestein entspricht einem Gemenge von 1 Th. trachytischer mit 3,02 pyroxenischer Substanz. — *M* Syenit von Blansko in Mähren. Inniges Gemenge aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Magnesia-Glimmer und Hornblende. Hier und da kleine Aussonderungen von braunem Granat. *Ma*, *Mb* wie vorher. Das Gestein entspricht einem Gemenge von nahe gleichen Theilen (1 : 0,98) trachytischer und pyroxenischer Substanz. Keines dieser Hornblendegesteine fällt mit der pyroxeni-

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

schen Normalmasse zusammen. Diefs ist aber der Fall mit der Zusammensetzung des Hornblendegesteins von Hartmannsgrün bei Gieshübel in Böhmen, dessen Analyse von G. Bischof im Jahresber. f. 1851, 844 u. 846 von uns mitgetheilt wurde.

Tribolet (1) hat Bauschanalysen von quarzführenden Porphyren vorgenommen. Es hat sich aus diesen Untersuchungen ergeben, dafs die nicht späterhin umgewandelten Quarzporphyre die Durchschnittszusammensetzung der trachytischen Normalmasse besitzen, und durch Aufnahme von normalpyroxenischer Masse Mischlingsgesteine entstehen, die sich nur wenig von der normaltrachytischen Zusammensetzung entfernen. Auch das unter *8* mitgetheilte Mittel der analysirten Porphyre zeigt eine solche Uebereinstimmung mit der von Bunsen aufgestellten Zusammensetzung der trachytischen Normalmasse (zur Vergleichung mitgetheilt unter *9* der Tabelle), dafs an einer gemeinschaftlichen Quelle dieser Gesteine nicht zu zweifeln ist.

	SiO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
1 a	75,07	2,31	12,24	0,76	0,21	7,00	1,11	0,60	99,30
1 b	76,06	15,74		0,77	0,21	0,22		—	100,00
2 a	77,91	1,83	12,00	0,21	0,55	6,33	1,04	0,54	100,41
2 b	78,01	13,85		0,21	0,55	7,38		—	100,00
3 a	74,21	1,94	13,37	1,00	0,46	4,15	3,56	1,18	99,89
3 b	75,18	15,51		1,01	0,47	7,83		—	100,00
4 a	72,17	1,50	16,05	2,37	0,83	6,07	1,39	1,62	102,00
4 b	71,89	17,48		2,36	0,83	7,44		—	100,00
5 a	76,60	2,49	12,38	1,02	0,20	4,28	1,94	1,08	100,44
5 b	77,09	15,42		1,03	0,20	6,26		—	100,00
6	74,28	2,01	15,12	0,63	0,25	3,42	1,33	3,00	100,00
7 a	77,92	2,69	10,00	0,76	0,36	5,20	1,13	1,15	99,21
7 b	79,46	12,94		0,78	0,37	5,30	1,15	—	100,00
8	77,00	14,71		0,64	0,34	7,64		—	100,33
9	76,67	14,23		1,44	0,28	7,38		—	100,00

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 327; Pharm. Centr. 1854, 54; J. pr. Chem. LXI, 508; vgl. Jahresber. f. 1851, 847; f. 1852, 958.

1. Lavendelblauer Porphyr des Thüringer Waldes, wo er den Gneus durchsetzt. In einer Grundmasse von zerfressenem, aber nicht verwittertem Ansehen liegen fleischrothe Feldspathkrystalle. An Quarzaussonderungen ist das Gestein nicht reich. *a.* gefunden; *b.* wasserfrei. — *2.* Bruchhäuser Steine aus der Nähe von Brilon, den Thonschiefer durchsetzend. Sie enthalten eine Menge kleiner, von der Grundmasse wenig geschiedener Quarz- und Feldspathkrystalle. *a.* gefunden; *b.* Berechnung auf wasserfreie Substanz. — *3.* Sogenannter granitischer Porphyr von Zinnwald in Böhmen. Dichtes Gemenge von fleischrothen Feldspathkrystallen und rauchgrauem Quarze, bei zurückgedrängter, braunrother Grundmasse. Häufige Einsprengungen einer chloritähnlichen Substanz. *a.* gefunden, *b.* wasserfrei.— *4.* Porphyr von der Insel Arran, wo er einen devonischen? rothen Sandstein durchbricht. Das Gestein ist gelb, enthält viel weifse Feldspathkrystalle und krystallisirten Quarz. *a.* gefunden; *b.* wasserfrei. Der Berechnung zufolge würden in diesem Gestein mit 1 Th. normaltrachytischer Masse 0,204 normalpyroxenische Substanz gemischt sein. — *5.* Porphyr aus dem Kohlendistricte von Waldenburg in Schlesien, vom Contact des Porphyrgesteins mit dem angrenzenden Conglomerate. Vorherrschende Grundmasse mit sparsamen Feldspathkrystallen. Quarz scheint zu fehlen. *a.* gefunden; *b.* wasserfrei. — *6.* Eine offenbar pneumatolytisch veränderte Varietät dieses Porphyrs, die sich vom Contact des angrenzenden Gesteins aus einige Fufs weit verfolgen läfst, und sich durch lichtere Farbe, geringeren Zusammenhang und ein erdiges, zersetztes Ansehen charakterisirt. Aeufserlich gleicht das Gestein ganz dem durch noch thätige Fumarolenwirkung zersetzten Trachyt von Laugarfjall am grofsen Geisir (dessen Analyse in d. Jahresber. f. 1851, Tabelle *K* zu S. 848, *3* zu vergleichen ist). Die Gesteine *5* und *6* wurden von Bunsen auf der halben Höhe des Sattelwaldes gesammelt. — *7.* Porphyr von Dossenheim bei Heidelberg. In vorherrschendem, hell lavendelblauem Taige

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

liegen kleine Krystalle von Feldspath und Quarz, welche von Karneol-, Chalcedon- und Quarzdrusen begleitet sind. Der Porphyr bricht aus Gneus, Granit und Syenit hervor, und seine Beschaffenheit und Farbe wechselt sehr nach den Localitäten. Das Gestein stimmt im Wesentlichen mit der normaltrachytischen Zusammensetzung, hat aber einen Ueberschufs an Kieselerde, der sich auf 11,96 pC. berechnet. Da die durchschnittliche Menge der Quarzdrusen bei weitem nicht so viel beträgt, und auch die Kaolinbildungen in der Gegend von Heidelberg nicht hinreichen, eine solche Menge Kieselerde zu liefern, so mufs das Gestein ursprünglich Kieselerde aufgenommen haben, und zwar nicht durch Verschmelzung mit einem kieselsäurereicheren Silicate, sondern mit einem Kieselgestein, wie Quarzfels, Sandstein, da der Rest die normaltrachytische Zusammensetzung hat. Der Porphyr von Rennås in der Gegend von Elfdalen, welchen Delesse (1) untersucht hat, so wie der von Wolff analysirte Porphyr von Halle, stimmen in der Durchschnittszusammensetzung vollkommen mit den untersuchten Gesteinen überein.

Th. Kjerulf (2) untersuchte einen quarzführenden und dadurch porphyrartigen Trachyt von Kalmanstunga auf Island, wo er zwischen breccienartigen Trachytabänderungen stock- oder gangförmig vorkommt (Analyse *a*). Die zweite analysirte Varietät (Analyse *b*) ist aus dem Nordlande, wo der Weg von Fagranes am Skagafjördr durch das enge Vidđidalr gegen Grimstungur führt, und zwar ebenfalls aus einem Gange in einem palagonitischen Gestein. Das Gestein *a* hat eine grünliche Grundmasse, in welcher kleine weifse kugelige Parthieen scharf abgesondert liegen, die entweder ganz mit einer harten, weifsen, quarzigen Masse gefüllt, oder innen hohl und dort mit wasserhellen Quarzspitzen besetzt sind. Das Gestein *b* ist noch mehr zersetzt, die Grundmasse schwach gelb-röthlich und fast zerreiblich,

(1) Jahresber. f. 1850, 794. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 257; Edinb. Phil. J. LIV, 367.

die Quarzkrystalle in mehr unregelmäfsigen Höhlungen. Auf wasserfreie Substanz (das Gestein *a* gab 1,847 pC., *b* gab 1,656 Glühverlust) und Eisenoxydul berechnet ergab die Analyse folgendes Resultat, welches fast mit der normaltrachytischen Zusammensetzung stimmt (1), nur dafs der Kieselsäuregehalt etwas gröfser ist :

Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für plutonische Gesteine.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO
a	79,11	11,67	1,51	0,47	0,07	2,93	4,24
b	80,81	10,17	1,73	0,30	0,14	4,84	2,01

Die Menge des Quarzes betrug bei einer Handscheidung in *b* 2,9 bis 3 pC. Da das Aussehen dieser Gesteine an Fumarolenwirkung erinnert, und die freie Kieselerde viel weniger beträgt, als man bei einer Mischung von 5 Th. normalem Trachyt und 1 Th. infiltrirter Kieselerde, welches eine der Analyse *b* fast ähnliche Mischung giebt, erhalten müfste, so nimmt Kjerulf an, dafs der Quarz nicht von infiltrirter, sondern von ausgeschiedener Kieselerde herrührt, welche bei der Zersetzung im Gestein zurückblieb, wobei die Alkalien mit ungefähr der Hälfte der Thonerde als Alaun, die andere Hälfte der Thonerde, sammt der ganzen Kalkerde und Magnesia, als schwefels. Salze fortgeführt wurden.

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

Sartorius von Waltershausen (2) hat in einer gröfseren Arbeit eine Reihe von Untersuchungen vulkanischer Gesteine gegeben und dabei versucht, nach von ihm mitgetheilten Formeln aus Analysen gemischter Gebirgsarten, namentlich vieler der von Bunsen und Genth, so wie von ihm selbst ausgeführten von isländischen und sicilianischen Eruptionsgesteinen, vulkanischen Aschen, Tuffen und Palagoniten, ihre mineralogische Zusammensetzung, auch wenn dieselben homogene Massen bilden, so wie die Zusammensetzung der einzelnen Mineralien, und bei den metamorphischen vulkanischen Gesteinen, wie z. B. dem Palagonittuff, selbst eine Reihe neuer idealer Mineralspecies

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847. — (2) Ueber die vulk. Gest. (vgl. S. 793).

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

durch Rechnung aufzustellen, aus welchen er sich dieselben zusammengesetzt denkt. S. v. W. geht bei diesen Berechnungen von der Annahme aus, dafs alle nicht umgewandelten vulkanischen Gesteine aus Feldspath, Augit, Olivin und Magneteisen bestehen, auch wenn durch kein Hülfsmittel diese Gemengtheile zu erkennen sind, und dafs es nur Eine Feldspathspecies mit schwankendem Kieselerdegehalt gäbe, die aus einem basischen und einem sauren Feldspath, dem Krablit und dem Anorthit, in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sei (1). Bunsen (2) hat gegen die Zulässigkeit solcher Berechnungen von Felsarten gegründete Bedenken erhoben, indem sie nur bei solchen Gesteinen anwendbar seien, welche Mineralsubstanzen enthalten, deren sämmtliche namentlich vicariirende Bestandtheile für jeden speciellen Fall zuvor durch die Analyse ermittelt worden, die ferner aus deutlich individualisirten Fossilien bestehen, und die in ihrem spec. Gew. mit dem Mittel der den einzelnen Gemengtheilen entsprechenden spec. Gewichte im Einklang stehen. Die Mengen von vicariirenden Bestandtheilen seien völlig variabele Gröfsen, und man könne sie nicht, wie S. v. W. gethan, aus Mittelzahlen verschiedener Mineralsubstanzen berechnen. Bunsen zeigt an mehreren Beispielen, zu welchen unrichtigen Resultaten der von S. v. W. eingeschlagene Weg führt; er beweist namentlich für Obsidian, den S. v. W. auf Feldspath, Augit und Magneteisen berechnet, dafs gar kein Magneteisen darin enthalten ist, und dafs dann natürlich auch die Feldspath- und Augitmengen illusorische sind. Wir beschränken uns deshalb darauf, aus dem Werke von S. v. W. vorzugsweise die unmittelbaren Resultate mitzutheilen, da diese als Material zu weiteren theoretischen Folgerungen allerdings von Interesse sind.

Zunächst ergänzen wir nach S. v. W. das im Jahresber. f. 1849, 784 nach Elie de Beaumont mitgetheilte Ver-

(1) Vgl. S. 806. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 90.

zeichnifs der in vulkanischen Formationen vorkommenden Elemente. S. v. W. zählt auf : Zirkonium, Lithion, Kohle, Bor, Chlor, Fluor, Stickstoff, Wasserstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Schwefel, Mangan, Titan, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadium, Zinn, Zink, Blei, Silber. Mangan fand derselbe allgemein in den isländischen und ätnaischen Gesteinen, Chrom in geringer Menge im Palagonit von Aci Castello, Vanadium in den isländischen Grünerden vom Berufiord und Eskifiord, Zink in gewissen Sublimationsproducten des Monte-Rosso bei Nicolosi, Zinn mit Schwefel und Selen im Krater des Aetna, Blei in den Sublimationsproducten des Monte-Rosso vom Jahre 1669 in Verbindung mit Kupferoxyd und Spuren von Silber.

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

Für die vulkanischen Aschen und Gesteine bestätigen die Untersuchungen von S. v. W. die schon bekannte Thatsache, dafs in denselben octaëdrisches, meist titanhaltiges Magneteisen eine bedeutende Rolle spielt. Dasselbe ist ein wesentlicher Bestandtheil aller Laven, Tuffe und Aschen, namentlich am Aetna, und diese enthalten oft 15 pC. und mehr davon. Es ist für deren Habitus, zumal der Aschen, so wie für ihre metamorphischen Umbildungen von grofser Bedeutung. In Verbindung mit dem Eisen erscheinen Mangan, Chrom und Vanadium. Manche Gesteine des Aetna, namentlich die Basalte bei Trezza, den Cyclopen-Felsen gegenüber, und gewisse Grünsteine im Val del Bove, enthalten dieses Erz in sichtbaren Körnern, so dafs sie auf die Magnetnadel wirken, und die grofsen magnetischen Unregelmäfsigkeiten am Aetna rühren von einer sehr ungleichen Vertheilung desselben her. Dieses titanhaltige Eisen widersteht der vollkommenen Oxydation für geraume Zeit, wird aber zuletzt, besonders bei Aschen, in braunes Eisenoxyd und in Verbindung mit Wasser in gelbbraunes Eisenoxydhydrat verwandelt. In den Laven und älteren krystallinischen Schichten des Aetna widersteht das Eisen der Oxydation viel länger. Bei der Glühhitze im Innern der Vulkane, unter Zutritt von Luft, vielleicht auch von Was-

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

serdämpfen, geht die Oxydation, besonders bei leichten Aschen, viel rascher von statten, und von ihrem Fortschritt hängt die rostbraune oder schwarze Farbe der ausgeworfenen Asche ab, wie sie die verschiedenen Ausbrüche zeigen; indessen wirbeln auch wohl beide Arten, braune und schwarze, bei einem Ausbruche durcheinander. Spätere Ausbrüche können Eisenoxydhydrataschen in Eisenoxydaschen umwandeln. Auch unter dem Spiegel des Meeres geht die Verwandlung des Titaneisens in Eisenoxydhydrat vor sich, aber vielleicht nur langsam. In neuerer Zeit sind die Aschen des Aetna mehr von schwarzer Farbe. — Die Aschen unterscheiden sich aufserdem noch durch andere chemisch-mineralogische Eigenschaften, durch die Beschaffenheit des in ihnen vorkommenden Feldspaths und durch das Verhältnifs desselben zum Augit und Olivin. — Das Titaneisen im Aetna, Vesuv und in manchen anderen Vulkanen liefert das Material zur Bildung von Eisenglanz und Titansäure, die letztere unter der Gestalt des Brookit und Rutil, indem durch Zutritt von Chlor entstandenes Eisen- und Titanchlorid durch Wasserdämpfe in Eisenoxyd und Titansäure zerlegt und diese an den Rändern der vulkanischen Gesteine ausgeschieden werden. Eisenglanz findet sich mit Brookit verwachsen am Aetna in einem Trachyte am Monte-Calvario bei Biancavilla. Anatas fand S. v. W. am Aetna nie.

Folgendes sind einige der von Sartorius von Waltershausen ausgeführten Aschenanalysen :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Kieselerde. . .	48,737	47,218	51,941	49,143	47,580	51,304	46,309
Thonerde . . .	17,886	13,579	18,263	19,149	20,371	18,408	16,846
Eisenoxyd. . .	12,756	17,664	12,528	17,256	12,063	—	—
Eisenoxyduloxyd	—	—	—	—	—	11,769	14,280
Kalk	5,495	5,525	3,975	6,976	6,431	7,491	10,276
Magnesia . . .	2,534	3,100	1,452	2,231	3,216	4,312	5,439
Natron	4,502	3,794	4,393	3,137	1,662	4,614	3,340
Kali.	2,045	1,547	1,593	1,284	2,463	1,617	1,411
Wasser. . . .	6,63	6,353	6,479	1,046	5,608	0,475	—
Salmiak u. Gyps	—	—	—	—	—	—	0,518
Schwefelsäure .	—	—	—	—	—	—	2,207
Summe	100,585	98,780	100,624	100,222	99,354	100,000	100,626

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

a bis e Eisenoxydhydrat- und Eisenoxydaschen; f bis g schwarze Oxyduloxydaschen. — *a.* Gelbe Asche aus dem steilen Profil von Cavaseca an der Südostseite des Aetna. Nach der Behandlung der Asche durch Salpetersäure kommen sehr schöne transparente Feldspathkrystalle und Augite in Körnern zum Vorschein. (Wo, wie fast immer, gut ausgebildete Krystalle von Augit, Feldspath u. s. w. in den Aschen vorkommen, da waren sie nach S. v. W. vor dem Ausbruch schon im Innern des Vulkans gebildet und nur von den Wänden losgerissen worden.) — *b.* Gelb-braune Asche von Cassone, am südlichen Fuſse des Zoccolaro. — *c.* Gelb-grauer zerreiblicher Tuff, von der obersten Decke der Rocca della Valle del Bove, 9000 Fuſs über dem Meere. — *d.* Rostbraune Asche aus dem Profil von Cavaseca. Sie ist durch eine spätere injicirte Lava roth gebrannt und enthält viel weniger Wasser, als die anderen Aschen. Dann enthält sie 2 pC. Titan, welches mit dem Eisen zusammengerechnet ist. Auch in *a* ist Titan enthalten. — *e.* Gelbgraue Asche von Timpa Canelli an der Südseite des Aetna, etwa 4500 Fuſs über dem Meere. Sie enthält deutliche Spuren von Salmiak. — *f.* Feinkörnige schwarze Asche, welche in Trecastagni gegen das Ende der Eruption von 1811 gefallen ist. — *g.* Sehr feine hellgraue, staubförmige Asche, welche während der groſsen Eruption des Aetna im November 1843 in Catania gefallen ist. Die Schwefelsäure ist vielleicht als basisch-schwefels. Thonerde, vielleicht als freie Säure zugegen, da sie sauer reagirt.

Wir theilen ferner einige Analysen vulkanischer Gesteine mit, welche S. v. W. angestellt hat.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
A	79,860	18,698	3,050		0,441	0,388	—	—	—	97,437
B	56,571	18,556	—	8,394	6,599	3,504	2,129	3,447	0,791	99,991
C	58,138	22,461	5,357	—	5,203	1,371	5,686	0,048	1,235	99,499
D	55,276	17,752	—	11,600	6,244	2,420	5,852	1,716	0,467	101,327
E	49,170	15,907	11,966	—	10,260	4,774	4,230	2,230	—	98,537

A ist ein Klingsteinschiefer von Helgastadir, der Localität, wo der isländische Doppelspath gefunden wird. Die Alkalien wurden nicht bestimmt. — *B* ist ein fleischrothes

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

trachytisches Gestein, welches die Basis der Serra Giannicola im Val del Bove bildet, etwa 6000 Fufs über dem Meere. Es hat eine feldspathreiche, deutlich krystallinische Grundmasse, in der hin und wieder lauchgrüner Augit und schwarze Hornblende dicht neben einander liegen. Spec. Gew. approximativ = 2,579. — Weiterhin analysirte er ein Gestein (*C*) von krystallinischer Feldspathgrundmasse, die frei von Augit und Hornblende ist. In dem Feldspath liegen zuweilen zolllange Hornblendekrystalle ausgesondert. Das Gestein ist grünlich oder graugrün, und wird von S. v. W. mit dem Namen ätnaischer Grünstein bezeichnet. Es kommt vor in einem sternförmigen Gangsystem, dessen Centrum im südwestlichen Theile des Val del Bove liegt. Spec. Gew. = 2,634. — *D* ist ätnaischer Klingsteinschiefer von Serra Vavalaci im Val del Bove, seiner Entstehung nach einer späteren Zeit angehörend, als der erwähnte Trachyt und Grünstein, die er gangförmig durchsetzt. Er ist aschgrau, dicht und feinkörnig, aber mit erkennbarer feldspathreicher Grundmasse, in der nadelförmige kleine Augitkrystalle ausgesondert liegen. — *E* Analyse einer wahrscheinlich aus der Römerzeit herstammenden ätnaischen Lava, die nördlich von Catania ansteht, von Joy aus Boston. Mittel aus drei Analysen. Der Verlust rührt wahrscheinlich von der fehlerhaften Wasserbestimmung und der Berechnung des Eisens auf Oxydul her.

Die meisten Untersuchungen von S. v. W. betreffen die sicilianischen und isländischen Palagonittuffe. In denselben findet sich aufser reichlichen kleinen Olivinkrystallen ein bei der Auflösung in Säure unzersetzter Rückstand, der im Allgemeinen aus Augit und einem schwer aufschliefsbaren Feldspath, z. B. Oligoklas, oder aus einer Zusammensetzung und Verschmelzung beider, aus einem Trapp oder Basalt, welcher der Metamorphose entgangen ist, besteht. Die Basaltfragmente sind oft bis zu einem Fufs im Durchmesser, bis zu mikroscopischen Stückchen. Der durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzbare Theil dieser

submarinen Tuffe enthält aufser zufälligen Beimischungen von Olivin und kohlens. Kalk den eigentlichen palagonitischen Theil und ein wasserfreies, dem Palagonit eng verbundenes amorphes Mineral, dem Sartorius den Namen *Sideromelan* beilegt, dessen Existenz er aber blofs dadurch begründet, dafs es verdünnter Salzsäure, welche den Palagonit zersetzt, etwas länger widerstehe, als dieser. Dieser folglich sehr problematische Sideromelan gleicht an Farbe, Glanz und Bruch dem Obsidian, nur ist seine Härte bedeutend geringer und erreicht kaum die des labradorischen Feldspaths. Das spec. Gew. ist = 2,531. Nach Sartorius besteht der Palagonit von Suđafell aus etwa $^3/_4$ Palagonit, dem einige Procent kohlens. Kalk und unlöslicher Rückstand beigemischt sind, und aus $^1/_4$ Sideromelan. Zwei Analysen des letzteren von Suđafell ergaben *A*, *B*, und nach Abzug des Rückstands und Wassers *C* der Tabelle S. 881.

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

Unter der Voraussetzung, dafs der Sideromelan ein Labrador sei; ferner nach der bei dieser Annahme gefundenen Nichtübereinstimmung der beobachteten mit der berechneten Analyse, und eines dem zu Folge gemachten Abzugs von 1,743 pC. Olivin, erreicht S. v. W. endlich in der That die Formel RO, $SiO_3 + R_2O_3$, SiO_3, und hält den Sideromelan also für einen sehr eisenoxydreichen amorphen Labrador und insofern für eine selbstständige Species, welche sich zum krystallisirten Labrador verhalte, wie der Obsidian zum Krablit.

Der durch Salzsäure gelöste palagonitische Theil hatte im Mittel aus zwei Analysen die Zusammensetzung *D*. Der Palagonit soll nach S. v. W. durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser aus dem Sideromelan ntstanden sein.

S. v. W. untersuchte auch Palagonite des Val di Noto. Die Grundmasse eines solchen, der zuweilen Fragmente anderer conchylienführender Tuffe enthält, besitzt eine helle braunröthliche Färbung und ist mit kleinen mikroscopischen Pünktchen, auch hin und wieder mit etwas gröfseren Einschlüssen eines weifsen Zeoliths innig durchwebt. Kleine

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

Olivinkrystalle, theilweise zersetzte labradorische Feldspathe und zahllose schwarze, kleine, sehr glänzende Augite liegen in der feinkörnigen palagonitischen Grundmasse. Die Analyse der Grundmasse *E*, *F*. In diesem helleren Tuff liegt bisweilen ein tiefdunkelbrauner Palagonit breccienartig eingeschlossen, dessen Analyse die bei *G* angeführten Resultate ergab. (Bezüglich der Discussion der Analyse dieser Substanz, welcher S. v. W. den Namen *Korit* beilegt, sowie der folgenden, aus denen ebenfalls eine Anzahl neuer, dem Palagonit analoger, idealer Mineralspecies berechnet werden (*Hyblit*, *Notit*, *Siderosicilit*, *Trinacrit*), müssen wir auf dessen Abhandlung selbst verweisen und auf Bunsen's (1) kritische Bemerkungen über das höchst Unsichere in der Annahme solcher nicht darstellbarer und durch den Calcul geschlossener Mineralien von unbekannten Eigenschaften.) Der Rückstand besteht aus halbzersetztem Labrador und schönen glänzenden kleinen Augitkrystallen. — *H* und *I* ist ein colophoniumbrauner Palagonit vom Val di Noto. Diesem Palagonit ist kohlens. Kalk beigemengt. Der in Säuren unlösliche Rückstand enthält Feldspath und einen dunkellauchgrünen Augit. — *K* ist Palagonit aus der Nähe des vorigen. — *L*, *M* Palagonit von demselben Orte, der frei von kohlens. Kalk ist, aber beigemischten Olivin enthält. — *N*, *O* Palagonit, gleichfalls aus dem Val di Noto. Er enthält ebenfalls kohlens. Kalk. — Zur Vergleichung mit diesen Palagoniten aus der Nähe von Palagonia untersuchte S. v. W. den schwarzen Basalttuff von Militello, *P*, von dem eine mehrere Meter dicke Schicht im Thale gegen Scordia zu, im Fondo di Gallo zwischen tertiärem Mergel ansteht, und der selbst sehr versteinerungsreich ist. Er ist ein durch eingeschlossene organische Reste, beigemengten kohlens. Kalk und einige andere Stoffe verunreinigter Palagonit, der grofse Aehnlichkeit mit dem Tuff von Seljadalr und Foss Vogr in Island hat. Das spec. Gew. dieses Palagonittuffs fand S. v. W. = 2,166, seine Härte gleich der des Kalk-

(1) In der S. 872 angef. Abhandlung.

spaths. Olivin ist in demselben in zahllosen kleinen Krystallen verbreitet. Der unlösliche Rückstand besteht aus unzersetzten Feldspaththeilchen, Augitkrystallen und wahrscheinlich Titanit. — Der Tuff von der Südspitze Siciliens, bei der Tonnara von Capo-Passaro, der in Verbindung mit einem Hippuritenkalk vorkommt, zeigt deutlich seinen Ursprung aus allmälig umgewandelten Aschen eines früheren submarinen vulkanischen Ausbruchs. Es finden sich in dem Tufflager auch noch Kügelchen von Kalkspath, von der Gröfse einer Erbse, mit Augit- und Feldspathfragmenten, und ein dunkelbraunes, diesem Tuff beigemengtes Mineral, welches sich durch Farbe und Spaltbarkeit vom Palagonit unterscheidet, mit einander cementartig verbunden. Die Analyse des letzteren, das kaum die Härte des Kalkspaths erreicht und ein spec. Gew. von 2,713 hat, ist unter *Q*, und die nach Abzug des Rückstands auf 100 reducirte Analyse unter *R* mitgetheilt. Der unlösliche Rückstand besteht aus schwarzgrünem Augit und kleinen angefressenen, gröfstentheils zersetzten Feldspathlamellen. Da aus der Analyse *R* keine einfache stöchiometrische Formel abzuleiten ist, so betrachtet S. v. W. das Mineral aus zwei andern zusammengesetzt, von denen das erste die Formel $2\ R_2O_3,\ SiO_3 + 3\ HO$ habe und das er Siderosilicit heifst, das zweite aber, von ihm Trinacrit genannt, die Formel $3\ (R_2O_3,\ SiO_3) + 3\ RO,\ SiO_3 + 9\ HO$ besitze. — Schliefslich untersuchte S. v. W. den Palagonit von Aci Castello, ein Conglomerat von gröfseren und kleineren Bruchstücken von Laven, Schlacken, Basalttrümmern, welche durch die Palagonitsubstanz, die durch Adern, kleine Gänge und Nester von Phillipsit, Herschelit und Kalkspath durchzogen ist, verkittet sind. Nach der Auflösung des hell-colophoniumbraunen Palagonits in Salzsäure bleiben eine Masse etwa millimeterlanger, sehr deutlich ausgebildeter, lauchgrüner Augitkrystalle, ferner kleine Olivine (die jedoch nur vor der Zersetzung zu erkennen sind), sowie rautenförmige, wasserhelle Täfelchen eines Feldspaths, so wie ein anderer,

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

sehr kieselerdereicher Feldspath zurück. Das Endresultat verschiedener Analysen findet sich unter *S.* Dieser Palagonit enthält sehr deutliche Spuren von Chrom und Kupfer, vielleicht auch von Lithion. — Die Analysen von zwei anderen Palagonittuffen von Aci Castello folgen unter *T* und *U.*

Endlich hat Sartorius von Waltershausen eine grofse Reihe von Analysen von Zeolithen angestellt, deren innige Verbindung mit den Palagoniten auf einen causalen Zusammenhang zwischen ihnen hinzuweisen scheint. Die Analysen sind in dem mineralog. Theil dieses Jahresberichts mitgetheilt.

Was die Entstehungsweise des Palagonits angeht, so sollen nach S. v. W. in Uebereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Theorie der Zusammensetzung der Feldspathe aus basischen und sauren Endgliedern in schwankenden Verhältnissen nur der basische Theil derselben, besonders der S. 877 erwähnte s. g. Sideromelan, oder überhaupt basische Feldspathe die Metamorphose in Palagonit erleiden, neutrale oder saure Feldspathe aber überhaupt nicht von dieser Metamorphose betroffen werden können, wefshalb auch in allen Urgebirgen und in der Trachytformation keine Palagonite gefunden werden. Die Bildung des Palagonits ist nach S. v. W. unter dem Meere, oft unter einem hohen Druck und durch die Wirkung von heifsem kohlensäurehaltigem Meerwasser auf vulkanische Aschen vor sich gegangen. Dafs die Bildung unter dem Meere statthatte, kann aus zahllosen Meeresconchilien, namentlich im Palagonit des Val di Noto, geschlossen werden. Das Material zum Umsatze der isomorphen Bestandtheile in den Aschen ist zum Theil aus dem Meerwasser, zum Theil aus den schon vorhandenen Gesteinen entnommen worden. Das Eisenoxydhydrat kam aus vulkanischen Gesteinen, vorzugsweise aus zersetztem Magneteisenstein, oder auch aus eisenreichem Feldspath, dem Sideromelan. Der Gehalt des Palagonits an Magnesia und Kalk rührt nicht oder nur zu dem geringsten Theil aus dem zersetzten Augit oder Olivin der vul-

kanischen Aschen her, da sich diese Mineralien fast in derselben Menge, wie in den Aschen, im Palagonit wiederfinden, und da auch ferner in Island magnesiahaltige Kalksteine fehlen und in Sicilien weit von der Palagonitformation entfernt sind. Die Magnesia hat ihren Ursprung in der schwefels. Magnesia und in dem Chlormagnesium des Seewassers, indem dem Meere dafür Chlorcalcium, Chlornatrium und Chlorkalium wiedergegeben wurde.

S. v. Waltershausen's Untersuchungen über vulkanische Gesteine.

Die Metamorphose, welche die Zeolithe und den damit in Verbindung stehenden Kalkspath, Chalcedon und plastischen Thon hervorrief, bestand in einer langsamen Umbildung besonders der festen vulkanischen Gesteine, in denen sie auch vorzugsweise auftreten.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Rückstand	Summe
A	45,103	13,734	18,522	—	8,103	3,212	2,329	0,951	0,349	6,522	98,825
B	43,340	*)		—	8,970	2,104	2,177	1,177	0,349	10,232	—
C	48,760	14,936	20,143	—	9,515	2,923	2,484	1,101	—	—	99,862
D	41,464	10,905	18,124	—	8,545	4,797	0,638	0,403	14,494 **)	—	99,370
E	36,129	12,714	13,549	—	7,825	5,721	0,998	1,261	15,189	6,502	99,888
F	38,689	13,614	14,508	—	8,379	6,126	1,069	1,350	16,265	—	100,000
G	36,219	7,549	22,230	—	4,909	4,252	0,938	0,468	11,225	10,988	98,773
H	35,517	7,970	19,801	—	4,306	6,867	3,319	1,637	18,126 **)	2,457	100,000
I	36,411	8,171	20,300	—	4,114	7,040	3,403	1,678	18,583 **)	—	100,000
K	35,747	9,242	21,689	—	4,813	5,950	2,124	0,706	14,910	5,027	100,208
L	39,075	9,635	19,641	—	4,265	3,141	3,814	1,053	15,017	3,870	99,511
M	40,856	10,074	20,536	—	4,460	3,284	3,988	1,101	15,701	—	100,000
N	33,577	5,777	19,676	—	5,835	10,570	0,883	0,896	18,750	4,036	100,000
O	34,989	6,020	20,504	—	6,080	11,015	0,920	0,934	19,538	—	100,000
P	37,833	10,346	14,209	1,604	9,708	6,535	0,926	1,003	10,690 †)	7,064	101,084
Q	32,591	6,687	43,271	—	0,666	1,181	1,082	0,882	10,661	3,310	100,280
R	33,609	6,896	44,567	—	0,687	1,218	1,116	0,913	10,994	—	100,000
S	34,509	7,273	19,619	—	4,960	4,503	6,748	0,883	14,853	6,652	100,000
T	37,105	8,975	15,690	—	6,353	6,560	6,186	0,917	13,859 **)	4,355	100,000
U	33,546	9,667	16,724	—	8,465	8,454	1,982	2,648	6,545	11,969	100,000

*) nicht bestimmt. — **) und Kohlensäure. — †) und 1,130 Kohlensäure. Aufserdem fanden sich Spuren von Chlor, Phosphorsäure und Mangan.

H. C. Sorby (1) hat sich mit dem Ursprung der transversalen Schieferung der Gesteine beschäftigt, und seine Ansicht über dieselbe stimmt im Allgemeinen mit der von Philipps und Sharpe überein, dafs die Schiefer-

Ursprung der transversalen Schieferung.

(1) Edinb. phil. J. LV, 187.

Ursprung der transversalen Schieferung. gesteine eine grofse Veränderung in ihren Massenverhältnissen erlitten haben; dafs diese Veränderungen immer mit der Richtung und der Stärke der Schieferung zusammenhängen und der Art sind, dafs die Schieferung in der Richtung der gröfsten Verlängerung und in einer auf die Richtung des gröfsten Drucks senkrechten Ebene stattfindet, was Sorby weiterhin durch mikroscopische Untersuchungen über die Lagerung der kleinsten Gesteinselemente zu beweisen sucht. — Sedgwick (1) ist mit dieser Ansicht über die Entstehung der Schieferung durch Druck nicht einverstanden, da man sie keineswegs immer da finde, wo ein ungeheurer Druck stattgefunden habe, und sucht die Ursache vielmehr in einer Molecularveränderung in den Gesteinen nach ihrer Erhebung und ihrem Festwerden.

Oolith-structur. J. Fournet (2) ist der Ansicht, dafs die oolithische Structur sich häufig innerhalb der Ablagerungen bei ungestörter Ruhe derselben durch Concretion des kohlens. Kalkes gebildet habe, und nicht nothwendiger Weise das Resultat eines Niederschlags in bewegtem Wasser sei. Er begründet seine Meinung durch die Beobachtung ähnlicher concretionärer Bildungen, welche sich im Löfs von Lyon finden (3).

Achat-structur. Auf die Betrachtungen von Th. Gümbel (4), welcher die innere Structur der Achatkugeln in einer zur Kugelbildung führenden Wirbelbewegung des amorphen flüssigen Stoffes sucht, können wir hier nur verweisen.

Eindrücke in Geschieben. Ueber die bekannten Eindrücke in den Geschieben der Molasse-Formation der östlichen Schweiz hat J. D. Deicke (5) geschrieben. Er kommt zu dem Schlufs, dafs dieselben von langsamen aber anhaltenden Bewegungen herrühren, welche keineswegs mit einer Erweichung und chemischen Wirkung verbunden waren. Auch Nöggerath läfst sich über diese

(1) Instit. 1854, 52. — (2) Compt. rend. XXXVII, 926; Instit. 1853, 420. — (3) Vgl. zur Geschichte der Ursachen der Rogensteinbildungen im Jahresber. f. 1852, 921. — (4) Jahrb. Miner. 1853, 153. — (5) Jahrb. Miner. 1853, 797.

Geschiebe vernehmen, ohne neue Gesichtspunkte für deren Beurtheilung aufzustellen (1).

Stalactitenbildung.

J. Fournet (2) widerspricht nach seinen Beobachtungen in den Höhlen des Dep. de la Drôme der gewöhnlichen Annahme, dafs die Kalkstalactiten und Kalksinterbildungen im Augenblick ihrer Entstehung fest seien, und will seine Ansicht über einen vorhergehenden weichen Zustand derselben auch auf manche Kalkbildungen des Meeres ausgedehnt wissen. In den Höhlen von Brudoure und Saint-Nàzaire waren die meisten Stalactiten vollkommen fest, einige aber, wo das Wasser langsam durchschwitzte, waren zum Theil weich und plastisch und bildeten das, was die Mineralogen mit den Namen Mondmilch, flüssige Kreide, Kreideguhr u. s. w. belegen. Ihre Entstehung erklärt Fournet folgendermafsen. Das Wasser verliert einen Theil seiner Kohlensäure, sobald es in der Höhle ankommt, und es schlagen sich Kalktheilchen nieder. Diese letzteren werden nicht alsbald von anderen ergriffen und umhüllt, sondern es bildet sich vielmehr ein Magma. Das aufgesaugte Wasser fährt fort durch die Masse durchzuschwitzen und bildet auf derselben neue weiche Absätze, während es zugleich im Innern neue Kalktheilchen absetzt, und hiermit fängt die Erhärtung an, so dafs man am Ende eine im Inneren harte und auf der Oberfläche weiche Concretion hat. Hierzu kommt noch, dafs bei der langsamen Ablagerung im Inneren der Kalk krystallisirt, und die Krystallisation vom Mittelpunkte nach der Peripherie allmälig abnimmt. Diese Arten der Stalactiten sind mehr blumenkohl- und schwammartig, während sich durch schnelle Ablagerung Säulen u. s. w. bilden. Zum Beweis, dafs ähnliche Vorgänge auch im Meere stattfinden, führt Fournet eine alte Beobachtung von Spallanzani aus der Nähe von Messina

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 667. — (2) Compt. rend. XXXVI, 987; vgl. S. 846 dieses Berichts.

an, wo ein sich unter Wasser bildender Muschelsandstein allmälig Festigkeit erlangt.

Versteinerungsprocefs. Marcel de Serres (1) beschreibt einen noch in der Bildung begriffenen Muschelsandstein aus der Bucht von Bahia, mit versteinerten Cypräen, welche daselbst auch noch lebend vorkommen. Der von Serres (2) aus seinen Untersuchungen gezogene Schlufs, dafs sich noch gegenwärtig Versteinerungen und Versteinerungen führende Sandsteine bilden, ist schon seit langer Zeit durch vielfache andere, hier nicht weiter namhaft zu machende Beobachtungen hinreichend erwiesen.

Hinsichtlich einiger Analysen fossiler Knochen verweisen wir auf S. 614 f.

Ueber fossiles Holz und Bernstein in Braunkohle aus Gishiginsk in Kamtschatka hat Mercklin Mittheilungen gemacht (3).

Ueber Analysen fossiler Holzstämme und sogenannter versteinerter Kohlen vgl. S. 917.

Auswürflinge aus Vulkanen. Scacchi (4) in Neapel zählt folgende Mineralien auf, welche unter den Auswürflingen des Vesuvs erkannt worden sind : Zeagonit, Phillipsit, Analzim, Comptonit, Albit, Hornblende, Anhydrit, Anorthit, Apatit, Arragonit, Augit (schwarz, grün und gelb), Hauyn, Blende in Begleitung von Bleiglanz, Kalk (mehr oder weniger magnesiahaltig), Zirkon, Epidot, glasiger Feldspath, oft als Pseudomorphose nach Leucit, Flufsspath, Gehlenit? (gehört theils zum Idokras, theils zu Melilith), Gyps, Graphit, Granat, Idokras, Hydro-Dolomit (Dolomit-Sinter von Kobell), Lasurstein, Leucit, Limonit, Magneteisen, Mejonit, Mizzonit (Scacchi, dem Mejonit verwandt), Melilith, Glimmer, Nephelin, Eisenglimmer, Periklas, Peridot (grün als Olivin, weifs in der Regel von Spinell begleitet), Eisenkies, Magnetkies, Quarz, Rya-

(1) Compt. rend. XXXVI, 14; Instit. 1853, 3. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1238. — (3) Petersb. Acad. Bull. XI, 81. — (4) Jahrb. Miner. 1853, 257.

kolith (durch äufserliche Merkmale von glasigem Feldspath nicht zu unterscheiden), Sarkolith (pflegt den Melilith zu begleiten), Sphen, Sodalith, Schwefel, Spinell, Humit, Wollastonit. Hierzu kommen noch die im Jahresber. f. 1852, 906 als Fumarolenproducte des Vesuvs erwähnten Substanzen.

Ursprung vulkanischer Salze und des Steinsalzes.

Eine Untersuchung des auf Lava von der Eruption am 5. Februar 1850 befindlichen, als Chlornatrium betrachteten Salzes, wurde von G. Bischof (1) vorgenommen. Die Analyse ergab 46,16 pC. Chlornatrium, 53,84 Chlorkalium, und Spuren von schwefels. Natron. Beim Austrocknen in der Siedhitze gab dieses Salz, welches eine meist unkrystallinische Masse bildete, sehr viel Wasser. Beim nachherigen Glühen zeigte sich nur ein Gewichtsverlust von 0,13 pC., wobei sich ein Salz, wahrscheinlich Salmiak, sublimirte. Bischof macht darauf aufmerksam, dafs solche Salze nicht vom Meerwasser, noch vom Steinsalz, noch von einem irgend bekannten Vorkommen des Chlornatriums herrühren können, wohl aber könnten sie durch salzsaure Dämpfe, welche Lava zersetzt hatten, erzeugt sein. Zum Vergleich stellte er Analysen von Steinsalz aus Wieliczka, Berchtesgaden, Hall in Tyrol und Hallstadt in Oestreich an (2), und verglich dieselben mit den bereits vorhandenen Analysen des Steinsalzes von Schwäbisch Hall, von Vic, aus Algerien und von Holston in Virginien. Alle diese Salzsorten sind sehr rein. Das von Wieliczka ist das reinste; es enthält nur eine Spur von Chlormagnesium. Das Chlornatrium in den übrigen schwankt zwischen 99,9 und 97 pC. Unter 14 Proben enthalten nur 6 Chlormagnesium (0,12 bis 1,11 pC.) und nur 7 schwefels. Kalk (0,02 bis 3 pC.); blofs das Steinsalz von Hallstadt zeigte Spuren von Chlorkalium. Die Salze, die vor unseren Augen in den russischen Salzseen entstehen, haben die gröfste Aehnlichkeit mit dem Stein-

(1) G. Bischof's Lehrb. der chemischen Geologie, Bd. II, 1669; Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., 1853; Jahrb. Miner. 1853, 721. — (2) Vgl. S. 853.

Ursprung vulkanischer Salze und des Steinsalzes.

salze. Das Salz aus dem Eltonsee, der so bedeutende Mengen von Chlormagnesium enthält, schliefst davon nur 0,13 pC. ein und enthält 98,8 Chlornatrium. — Bischof stellte auch Versuche an über die Vertheilung des Salzgehaltes in einer hohen Säule von salzhaltender Flüssigkeit, und bewies, dafs in einer ruhig stehenden Säule einer gleich starken Salzlösung eine Sonderung nach langer Zeit eintritt, wodurch eine stärkere Lösung zu Boden sinkt. Die auf- und absteigenden Strömungen in einer solchen Säule, welche durch Temperaturveränderungen des umgebenden Raumes bewirkt werden, wurden einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und gezeigt, dafs sie der Sonderung des Salzgehaltes entgegen wirken.

Vorkommen des Natron-salpeters.

Ueber das Vorkommen des Natron-Salpeters in der Provinz Tarapaca im südlichen Peru berichtet Bollaert (1) ohne neue Thatsachen zur Entstehungsgeschichte desselben mitzutheilen.

Gesteinszersetzungen. Absorption des Wassers durch Mineralien.

Die Versuche von Durocher (2) über die Absorption des atmosphärischen Wassers durch Mineralsubstanzen sind von Interesse für die Lehre von den Zersetzungen und Umwandlungen derselben. Durocher liefs bei diesen Versuchen die Mineralien unter einer Glocke in feuchter Luft 4 Jahre lang liegen, und dabei ergaben sich die unten mitgetheilten Resultate. *a.* Name der Mineralien. *b.* Fundort. *c.* Hygroscopisches Wasser, entweichend zwischen 15 und 100°. *d.* Dasselbe, entweichend zwischen 100° und Dunkel-Rothglühhitze. *e.* Absorbirtes Wasser, das sich nur zwischen 100° und der Rothglühhitze entwickelte. Die Mengen sind in Zehntausendtheilen ausgedrückt.

(1) Karsten u. Dechen's Archiv f. Mineralogie u. s. w., XXV, 667; Journ. of the geograph. Soc. of London, XXI, 99; Jahrb. Miner. 1853, 833. — (2) Compt. rend. XXXVI, 870; Pharm. Centr. 1853, 898; Jahrb. Miner. 1853, 696.

Absorption des Wassers durch Mineralien.

a	b	c	d	e
Orthoklas	Utö	8	25	18
Desgl.	Becanne, Ille-et-Vilaine	12	51	14
Desgl.	Huelgoat, Finisterre	19	66	0
Glasiger Feldspath	Mont Doré, Puy de Dome	4	88	6
Albit	Les Touches, Loire inférieure	10	58	8
Oligoklas	Skotwång, Schweden	2	19	4
Dichter Feldspath	Sala, Schweden	0	5	2
Desgl.	Mont-Aventin, Garonne supér.	10	55	19
Glimmer	Saint-Malo	88	266	23
Hornblende	Frederikvärn	7	28	11
Augit	Neapel	6	50	11
Magneteisen	Skotwång, Schweden	4	9	4
Eisenglanz	Elba	8	11	4
Blutstein	Desgl.	12	58	10
Pyrolusit	Desgl.	18	72	16
Braunit	Ilmenau	20	61	19

Einwirkung warmer Schwefelquellen auf Gesteine.

J. Bouis (1) untersuchte die unter dem Einflusse der warmen Schwefelquellen von Olette in den östlichen Pyrenäen, namentlich der Quelle de la Cascade, deren Temperatur 78° ist, gebildeten Zersetzungsproducte von Gesteinen. Die genannte Quelle entspringt aus einer grauen Felsitmasse, die von weifsen Quarzadern durchzogen ist und ein spec. Gew. von 2,86 besitzt. Die Zusammensetzung derselben ist im Mittel von mehreren Analysen :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
82,6	7,5	1,2	1,5	4,2	0,7	1,6	99,3

Das Pulver des Gesteins enthält eine gewisse Menge Wasser, die es nur in der Rothglühhitze fahren läfst. Durch die Einwirkung des alkalischen Schwefelwassers wird dieses Gestein sehr verändert und man kann alle Stufen der Umwandlung desselben in Kiesel verfolgen. Zuerst wird dasselbe lebhaft roth, dann blättert es sich, wird endlich zerreiblich, gebleicht, bimssteinähnlich und besteht zuletzt aus reiner Kieselerde. Nach dem Grade der Zersetzung lieferten die Analysen 98, 99,5 und endlich 100 pC. Kieselerde, die gewöhnlich schneeweifs, bisweilen auch von Eisen und Mangan gefärbt, zerreiblich und porös ist. In den Spalten bilden sich Kieselstalactiten. Diese Kieselerde ist

(1) Compt. rend. XXXVII, 234; Phil. Mag. [4] VII, 68.

Einwirkung warmer Schwefelquellen auf Gesteine.

mitunter von Gypskrystallen bedeckt, enthält auch bisweilen sehr kleine Quarzkrystalle. Auch findet sie sich im gelatinösen Zustande vor, wo man sie oft mit Glairine verwechselt hat, hüllt Pflanzen ein, die auf dem Felsen wachsen, und liefert durch Austrocknen eine Masse, welche wie Pappe aussieht. Die poröse Kieselerde ist das Residuum von der Auslaugung des Gesteins, sie ist in schwachen Alkalien und Säuren unauflöslich; die andere schlägt sich aus ihrer Auflösung im Wasser nieder und ist selbst sehr leicht in Alkalien und Säuren löslich. — Das Wasser der Quelle setzt einen rothen Schlamm ab, welcher besteht aus:

SiO_3	Al_2O_3 Fe_2O_3	HO
74,5	17,9	7,5

so dafs also die Alkalien aus dem Gestein entfernt, das Eisenoxydul als Oxyd mit der Thonerde abgelagert wurden und die Kieselerde sich vermindert hat.

Auf einem von der Quelle de la Cascade benetzten Felsen setzt sich die S. 818 besprochene weifse Zeolith-Substanz ab.

In den Spalten der Quelle de la Cascade setzen sich weifse oder gelbliche Ausblühungen ab, welche entweder aus Kali-Alaun oder aus schwefels. Natron bestehen, meist aber aus diesen beiden Salzen gemischt sind. Diese Producte rühren offenbar von der Bildung der Schwefelsäure aus dem Schwefelwasserstoffe in dem porösen Gestein her, während der Schwefel, der ebenfalls vorkommt, sich nur zeigt, wenn das Gestein nicht porös ist; letzterer setzt sich aus dem durch irgend eine Ursache in Berührung mit der Luft bewegten, mit Schwefelalkalien beladenen Wasser ab.

Schwebende Theile des Flufswassers.

G. Bischof (1) hat eine Untersuchung der schwebenden Theile des Wassers der Donau und der Weichsel vorgenommen, welche sich der im Jahresber. f. 1852, 982 mitgetheilten vom Rhein an die Seite stellt. Das Wasser der Donau war bei Wien am 5. August 1852 geschöpft,

(1) G. Bischof's Lehrbuch d. chem. u. physikal. Geologie, Bd. II, 1587; Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., 1853; Jahrb. Miner. 1853, 721.

und enthielt in 100000 Theilen 23,377 feste Bestandtheile, wovon 14,14 Th. aufgelöste, die übrigen 9,237 schwebende waren. Von den letzteren ist *I* die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Antheils, *II* die des durch kohlens. Kali aufgeschlossenen Antheils, *III* die Zusammensetzung des Ganzen, *IV* die des unlöslichen Antheils nach Abzug des Glühverlusts. — Das Wasser der Weichsel wurde geschöpft im März 1853 bei einer Wasserhöhe von 15 Fuſs und während des Eisgangs, und enthielt in 100000 Wasser 5,82 schwebende Theile, 20,05 aufgelöste Theile; Wasser, geschöpft am 1. April, enthielt 16,05 fixe Bestandtheile, wovon 2,53 schwebende, 13,52 aufgelöste Theile waren. Nur die schwebenden Theile vom März wurden untersucht. Sie brausten gar nicht mit Säuren. *V* ist die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Antheils. *VI* ist der durch Aufschlieſsen erhaltene Antheil, *VII* die Zusammensetzung des Ganzen, *VIII* die Zusammensetzung nach Abzug der organischen Substanzen und des chemisch gebundenen Wassers. — Beim Wasser der Donau bei Wien ist der Gehalt an Carbonaten im Sedimente viel bedeutender als in dem des Rheins, und dasselbe ist in dieser Beziehung dem ähnlich, welches der Rhein im Bodensee absetzt. Zu entscheiden ist noch die Frage, ob von Wien bis zum schwarzen Meere nicht ebenfalls die Carbonate vollständig aufgelöst werden.

Schwebende Theile des Fluſswassers.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kieselsäure . .	5,04	39,98	45,02	80,28	0,12	49,55	49,67	64,92
Thonerde . .	2,42	5,41	7,83	10,87	1,72	10,26	11,98	15,66
Eisenoxyd . .	7,76	1,40	9,16	2,81	3,24	8,49	11,73	15,33
Kalk	—	0,34	0,34	0,68	0,47	0,41	0,88	1,15
Magnesia . . .	—	0,42	0,42	0,84	0,25	0,02	0,27	0,35
Kohlens. Kalk .	24,08	—	24,08	—	—	—	—	—
„ Magnesia	6,32	—	6,32	—	—	—	—	—
Org. Subst. und wahrscheinlich Alkalien . .	—	2,25	2,25	4,52	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	—	1,29	1,29	1,69
Natron . . .	—	—	—	—	—	0,69	0,69	0,90
Glühverlust . .	0,57	4,01	4,58	—	—	23,21 *)	23,21 *)	—
Summe . .	46,19	53,81	100,00	100,00	5,80	93,92	99,72	100,00

*) Organ. Substanzen und Wasser.

An diese Untersuchungen schliefsen sich diejenigen an, welche P. Harting (1) über den Boden unter Amsterdam angestellt hat. Durch Bohrversuche wurden in Amsterdam bis zu einer Tiefe von 232 Fufs 19 verschiedene Schichten durchbohrt. Es wechseln 11 thonige Schichten von 153 Fufs Gesammtmächtigkeit, mit 8 Sandschichten von 79 Fufs Gesammtmächtigkeit. In Tiefen von 200 bis zu 900 und 1800 Fufs wurde blofs Sand gefunden. Vier von jenen Thonschichten wurden analysirt.

	I	I A	II	II A	III	III A	IV	IV A
Kieselsäure	44,35	64,51	76,14	87,41	48,79	83,17	43,93	56,71
Thonerde u. Eisenoxyd	19,78	28,77	6,75	7,75	6,53	11,13	19,06	24,61
Eisenoxydul . . .	1,70	2,47	0,93	1,07	1,13	1,93	6,60	8,52
Manganoxyd . . .	—	—	0,50	0,57	0,90	1,54	0,63	0,81
Kalk	Spur	—	0,66	0,76	0,38	0,65	2,36	3,05
Magnesia	1,12	1,63	1,81	2,08	0,77	1,31	4,02	5,19
Kali	0,62	0,90	0,10	0,11	0,16	0,27	0,41	0,58
Natron	1,18	1,72	0,22	0,25	—	—	0,45	0,58
Kohlens. Kalk . . .	12,20	—	3,10	—	9,22	—	12,55	—
Kohlens. Magnesia .	2,12	—	—	—	1,34	—	—	—
Schwefels. Kalk . .	0,46	—	—	—	1,69	—	0,80	—
Kohlens. Eisenoxydul	—	—	—	—	1,56	—	—	—
Eisenkies	3,33	—	2,50	—	4,32	—	—	—
Organ. Substanzen .	12,84	—	6,43	—	19,95	—	7,55	—
Summe	99,70	100,00	99,14	100,00	96,74	100,00	98,36	100,00
Wassergehalt . . .	20,42 pC.		2,85 pC.		8,09 pC.		4,62 pC.	

I Torfähnlicher Thon aus 31 Fufs Tiefe, 13 1/3 Fufs mächtig, mit Ueberresten von Landpflanzen. Er enthält wenige Quarzkörner, viele scharfkantige durchscheinende Körnchen und feine Glimmerblättchen, sowie Eisenkieskryställchen. — II Gelblichgrauer Thonmergel aus 53 Fufs Tiefe, 11 Fufs mächtig. — III Diatomeen-Thon aus 138 Fufs Tiefe, bildet ein 8 Fufs mächtiges Lager. Die Kieselschalen machen 1/3 bis 1/2 der ganzen Masse aus. Viele von den Diatomeenschalen sind mit Eisenkieskrystallen erfüllt. — IV Dichter Thonmergel aus 166 Fufs Tiefe, bildet eine 11 Fufs mächtige Schicht. — I A, II A, III A und IV A nach Abzug der Carbonate und Sulphate, des Eisenkieses und der organischen Substanzen. Die durch Wasser extrahirten Chlorüre, Sulphate u. s. w., sowie geringe bis auf 0,12 pC. steigende Mengen Phosphorsäure, wovon zum Theil die Verluste herrühren, blieben unberücksichtigt. Man vergleiche hiermit die im Jahresber. f. 1852 enthaltenen Analysen des Lösses, der Rheintrübe und des Absatzes im Bodensee, Seite 952, 982, 984, ebenso die mit A bezeichnete Zusammensetzung mit denen des Thonschiefers und der Grauwacke.

Bindemittel von Sandsteinen.

C. Schmidt (2) untersuchte unter G. Bischof's Leitung verschiedene sedimentäre Gesteine, besonders mit

(1) De Bodem onder Amsterdam, onderzocht en beschreven door P. Harting, Amsterdam 1852; vgl. G. Bischof's Lehrb. der chem. u. physik. Geologie, II, 1626. — (2) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie, II, 1630.

Rücksicht auf ihr Bindemittel. Der Grauwackensandstein von Unkel am Rhein hat als Bindemittel ein Silicat von Thonerde, Eisenoxyd, etwas Manganoxyd und Spuren von Kalk und Magnesia. — Aus dem Grauwackensandstein von Dollendorf bei Bonn spülte Wasser einen graubraunen Schlamm heraus, der mit Säuren nicht merklich brauste und aus einem eisenhaltigen Thon und Mangansuperoxyd bestand. Aufser diesem Bindemittel ist noch ein zweites, nicht so leicht herauszuschlämmendes Bindemittel vorhanden, welches mit Säuren stark brauste und hauptsächlich aus Carbonaten von Eisenoxydul, Magnesia und etwas Kalk bestand, denen ein stark eisen- und manganhaltiges Thonerdesilicat nebst weifsen Glimmerblättchen beigemengt war. — Steinkohlensandstein von Rheinbaiern hatte ein gelbes Bindemittel, welches aus einer weifsen Feldspathmasse bestand, deren gelbe Färbung wahrscheinlich von einem zersetzten eisenhaltigen Mineral abstammte. — Der Steinkohlensandstein von Waldenburg hat ebenfalls als Bindemittel eine Feldspathmasse, welche durch Eisen- und Manganoxyd gefärbt ist. — Der Steinkohlensandstein von Dortmund bestand aus 88,33 pC. Kieselerde, 7,55 eisenhaltiger Thonerde, 4,12 Kalk, Magnesia, Mangan und kohligen Substanzen. Bindemittel reichlich und unzweifelhaft thonig. — Sandstein aus dem Rothliegenden von Bieber im Spessart hatte ein zartes, mit Wasser herauszuspülendes rothes Bindemittel, welches aus einem sehr eisenhaltigen Thon, mit Manganhyperoxyd und einer geringen Menge kohlens. Kalk gemengt, bestand. — Bunter Sandstein von Culmbach in Baiern wird in Wasser eingeweicht bröcklich, und es schlämmten sich ziemlich viel schwebende Theile heraus, welche aus einem an Eisenoxydhydrat sehr reichen Thon bestanden. Bunter Sandstein von Heidelberg verhielt sich ebenso. Aufser Thon fand sich darin als wesentlicher Bestandtheil des Bindemittels Gyps. — Das Bindemittel des Quadersandsteins von Tillendorf bei Bunzlau, welches durch Wasser ausgeschlämmt wurde, bestand aus 49,32 pC. Kieselerde, 38,54 Thonerde, 0,58

Bindemittel von Sandsteinen.

Bindemittel von Sandsteinen. Kalkerde, 12,03 Wasser (Summe 100,47), war also Kaolin. — Das Bindemittel des Quadersandsteins von Gröditzberg in Schlesien bestand gleichfalls aus Thon, der aber durch Eisenoxydhydrat schwach roth gefärbt war, und aus etwas schwefels. Kalk, von dem wahrscheinlich seine gröfsere Festigkeit im Verhältnifs zum vorhergehenden herrührt. — Das Bindemittel eines Grünsandsteins bei Essen bestand aus wenig kohlens. Kalk und fein zerriebenen grünen Körnern (Glaukonit). Es konnte durch Wasser ausgeschlämmt werden, wodurch das Gestein zerfiel. Neben den Quarzkörnern kommen in dem Sandstein dunkelgrüne Glaukonitkörner vor. Der wässerige Auszug enthielt Kali und Natron. — Das Bindemittel des grünen Molassensandsteins besteht nur aus kohlens. Kalk, welcher mit kleinen dunkelgrünen Glaukonitkörnern innig gemischt ist. — Das Bindemittel des Sandsteins von Fontainebleau (7 pC. des Sandsteins) besteht aus 90 pC. Kieselsäurehydrat, 3,7 Gyps und aus Kalk, nebst Spuren von Thonerde, Eisen und Manganoxyd und Magnesia. Im Wasser zerfiel derselbe nicht. — Aus dem Braunkohlensandstein von Quegstein im Siebengebirge löst heifse Kalilauge das Bindemittel auf und hebt den Zusammenhang der eingeschlossenen Geschiebe auf. Die Auflösung enthielt viel Kieselerde, etwas Thonerde, ziemlich viel Kalk und etwas Magnesia.

Aus diesen und andern Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Bindemittel in den Sandsteinen theils durch Gewässer im aufgelösten Zustande zugeführt wurden, theils durch Zersetzung von Substanzen, welche mit den Sandkörnern gemengt waren, entstanden sind.

Lateritformation. Die weitverbreitete sogenannte Lateritformation (von *later*, Backstein) von Ceylon und Indien verdient hier Erwähnung als Beispiel tiefgehender Zersetzung von Gesteinen, und dieselbe scheint in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit manchen unserer Löfsbildungen darzubieten. Unter Laterit verstehen indische Geologen Massen von mehr oder weniger verhärtetem röthlichem Thon, welcher Gerölle oder

Krystalle von Quarz enthält. Nach E. F. Kelaart (1) nennen ihn die Cingalesen Cabuk (Cabook), und es giebt auf Ceylon mehrere Varietäten. Der eigentliche Laterit ist ein hartes, dichtes, fast jaspisartiges, aus verhärtetem Thon bestehendes röthliches oder ziegelrothes Gestein, welches Quarzkrystalle enthält. Eine zweite Varietät, die in Ceylon am häufigsten ist, ist weicher, läſst sich mit dem Messer schneiden, erhärtet aber an der Luft. Eine dritte Art ist sedimentärer oder breccienartiger Natur, besteht aus Quarzgeröllen, die locker in Thon eingelagert sind, und diese rührt von Abschwemmungen der Lateritgebirge her. Lateritformation.

Voysey und einige Andere betrachten den Laterit als vulkanischen Ursprungs, während die meisten Geologen und mit ihnen Kelaart denselben als ein Product der Zersetzung von hornblendehaltigem Granit oder Gneuſs ansehen, und zwar zum gröſsten Theil einer Zersetzung *in situ*, da man in vielen Fällen den Uebergang in das unzersetzte Gestein beobachten kann. In andern Fällen dagegen ist der Laterit offenbar nicht mehr am Orte seiner Bildung, und muſs als bestimmte Formation betrachtet werden.

In England wird eine sog. »faule Erde« zum Poliren der Metalle gebraucht und bildet einen werthvollen Handelsartikel. Sie ist nach Johnston (2) ein Zersetzungsproduct des Kohlenkalks von Derbyshire und kommt auch bei Swansea vor, besteht aus Kieselerde, Thonerde und Kohle, ist frisch mit dem Messer zu schneiden, erhärtet aber an der Luft. Behandelt man den Kalkstein von Derbyshire mit Säuren, so bleiben 15 bis 20 pC. einer kieseligen Substanz übrig, die der faulen Erde durchaus ähnlich ist. Johnston glaubt, daſs die Bildung dieser Erde, welche sich unter dem Diluvium und auf dem Kalkstein findet, durch Einwirkung der Kohlensäure in den atmosphärischen Gewässern und der vegetabilischen Decke, in andern Fällen aber vielleicht durch organische Säuren stattgefunden habe. S. g. faule Erde.

(1) Edinb. Phil. J. LIV, 28. — (2) Instit. 1854, 58; Jahrb. Min. 1854, 848.

Ursprung von Mineralquellen.

J. Durocher (1) schreibt den Ursprung der warmen Schwefelwasser der Pyrenäen, welche sich an der Grenze des Uebergangsgebirges gegen den Granit finden, Ablagerungen von Schwefelalkalien, namentlich Schwefelnatrium, in der Tiefe der Erde zu, in derselben Weise, wie die Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen der Metalle in den dortigen Erzlagerstätten, welche eine gleiche Verbreitung einhalten. Dafs das Schwefelnatrium nicht als Gestein an der Oberfläche vorkomme, sei die Folge von seiner leichten Zersetzbarkeit bei Gegenwart der atmosphärischen Luft, so wie von seiner leichten Löslichkeit. Die Kieselerde in den Wässern rühre von der Zersetzung von Silicaten, namentlich des Feldspaths, unter dem Einflufs der Wärme und eines hohen Druckes, ihre organische Substanz theils aus dem Uebergangsgebirge, theils aus den Tagewassern her. — Ch. Sainte-Claire Deville (2) und Delesse (3) machen auf das rein Hypothetische der Annahme einer solchen Ablagerung von Schwefelalkalien aufmerksam, und der Erstere bemerkt, dafs man die Entstehung dieser Schwefelwasser durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs und des Wasserdampfs auf die Feldspathgesteine bei einer Temperatur unter 100° hinreichend erklären könne. Dafs das Schwefelnatrium, und nicht, wie man hier erwarten solle, das Schwefelkalium vorherrsche, rühre daher, dafs die Wasser unterhalb der Granitzone ihren Ursprung nehmen. Delesse hebt die Leichtigkeit der Bildung des Schwefelnatriums auf nassem Wege, namentlich bei höherer Temperatur, hervor, durch die Wirkung von Alkalien, die in dem obigen Falle von einer Zersetzung des Feldspaths der Granite herrühren, auf überschüssigen Schwefel, indem die Schwefelmetalle sich in schwefels. Verbindungen umwandeln, die durch die organische Substanz der Quellen reducirt werden. Der frei gewordene Schwefel wirkt auf das entstandene Alkali der Infiltrationen und giebt Gelegenheit

(1) Bull. géol. [2] X, 424. — (2) Daselbst, 426. — (3) Daselbst, 429.

zur Bildung des Schwefelnatriums. Es sei auch möglich, dafs in gewissen Fällen die alkalische Lösung unmittelbar auf die metallischen Schwefelverbindungen wirke und Schwefelnatrium auf directe Weise erzeuge.

Ursprung von Mineralquellen.

E. Fremy (1) spricht bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre die Ansicht aus, dafs die Annahme solcher, freilich bis jetzt in der Natur noch nicht nachgewiesener Sulfüre die Entstehung schwefelhaltiger Wasser viel leichter erkläre, als die herrschende Ansicht, die sich auf die Umwandlung von schwefels. Salzen in Schwefelverbindungen durch reducirende Agentien gründet, die aber nicht in allen Fällen anwendbar sei. Fremy hält die Annahme der Existenz von Schwefelsilicium, Schwefelbor, Schwefelaluminium und Schwefelmagnesium in gewissen Formationen für zulässig. Er glaubt zwar nicht, dafs diese Verbindungen, wie bei seinen Untersuchungen, in der Natur durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff entstanden seien, ist aber der Meinung, dafs Druck und Temperatur in gewissen Tiefen schwefelnde und desoxydirende Mittel, z. B. die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons, disponiren können, eben so wie Schwefelkohlenstoff zu wirken, und sauerstoffhaltige Körper, wie Kieselerde, Thonerde und Magnesia, in durch Wasser zersetzbare Sulfüre umzuwandeln.

Hinsichtlich des Kieselsinters von Taupo in Neuseeland vgl. S. 719.

Lösliche Kieselerde in Formationen.

J. T. Way (2) hat in Gemeinschaft mit J. M. Paine bei Farnham Absätze von löslicher Kieselerde in den unteren Schichten der Kalkformation zwischen dem oberen Grünsand und dem Gault entdeckt. Das Lager ist mehrere Meilen lang, scheint eine Mächtigkeit von 80 bis 100 Fufs zu haben, und besteht aus gelblichen, leichten, weichen Schichten, durchsetzt von lockeren, anscheinend sandigen

(1) In der S. 326 angef. Abhandlung. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VI, 102; Pharm. J. Trans. XIII, 174; J. pr. Chem. LX, 48.

Lösliche Kieselerde in Formationen. Mergeln. Unter dem Mikroscop ist diese Erde amorph und enthält mit Ausnahme einiger Foraminiferen keine Infusorien. Way spricht die Ansicht aus, dafs diese Masse ein Zersetzungsproduct von Kalksilicaten aus älteren Gebirgen sei, die durch Kohlensäure in Kieselsäure und kohlens. Kalk zerfielen.

Eine Analyse ergab in 100 Theilen : in Säuren lösliche Bestandtheile *A*, in Säuren unlösliche Bestandtheile *B*.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaCl	KO
A	40,30	2,26	3,44	0,61	0,47	0,14	0,43
B	41,23	11,12		Spuren			

Die in Säuren lösliche Kieselerde ist die ganze Menge, die nach der Behandlung mit siedender Salzsäure in Kali löslich ist. Die Quantität der in Kali löslichen Kieselerde ohne vorgängige Behandlung mit Salzsäure beträgt nur 28,70 pC. — Ueber diese Kieselerde vergl. auch die Bemerkungen von Johnston (1).

Gase aus Vulkanen und Quellen. Boussingault (2) theilte der französischen Academie die Beobachtung Acosta's mit, dafs das von den Schlammvulkanen von Turbaco in Neu-Granada ausgehauchte Gas Wasserstoff sei.

Fr. Ragsky (3) untersuchte ein Gas, welches aus einer Quelle in der Nähe des Herculesbades zu Petersdorf bei Wien entweicht. Es bestand nach Volumen aus 3,0 pC. Sauerstoff, 1,7 Kohlensäure, 1,5 Sumpfgas, 93,8 Stickgas.

Ungeschichtete Gesteine. Ueber chemische Analysen von *Graniten*, *Feldspathporphyren*, *Syeniten*, *Dioriten*, *Hornblendegesteinen* vgl. S. 864 ff., von *Feldsteinporphyren* und *Thonsteinporphyren* aufserdem S. 912 f.

Grünsteine. Am nördlichen Abhange der Karpathen zwischen Teschen und Neutitschein kommen ausgezeichnete Repräsen-

(1) Instit. 1854, 53. — (2) Compt. rend. XXXVI, 779; Instit. 1853, 147; vgl. Acosta's frühere abweichende Angabe im Jahresber. f. 1851, 857; über die genannten Schlammvulkane vgl. auch Vauvert de Méan, Instit. 1853, 147. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. 3, 630.

tanten aller zur Grünsteingruppe gehörigen Gesteine vor, und zwar nach Hohenegger in Teschen sonderbarer Weise in den Schiefern und Kalken des Néocomien, die von F. Hochstetter (1) mineralogisch untersucht wurden. Wir müssen uns darauf beschränken, folgende Uebersicht derselben mitzutheilen, indem wir für die nähere Beschreibung auf die Abhandlung verweisen. Grünsteine.

Nr.	Name und Fundort	Augitischer Gemengtheil	Feldspathiger Gemengtheil	Accessorische Gemengtheile	Verhalten gegen Säuren	Spec. Gew.
1	Diorit von Boguschowitz	Hornblende mit Augit	Anorthit	Spuren von Eisenkies	braust sehr wenig	2,788
2	Diorit von Boguschowitz	Augit und Hornblende	Anorthit	Spuren von Eisenkies	braust wenig	2,967
3	Diorit von Kalembitz	Hornblende	Spuren eines feldspathigen Gemengtheils	Chlorit, Glimmer und Magneteisen als Zersetzungsproducte der Hornblende	braust nicht	2,928
4	Diabas von Kotzobenz	Augit	Labrador	Glimmer-Kalkspath	braust sehr stark	2,705
5	Aphanit von Marklowitz	Augit	Labrador	Magneteisen, kohlens. Kalk, Spuren von Eisenkies	braust stark	2,910
6	Kalkdiabas von Kalembitz	Augit	Labrador	Kalkspath-Körner und Eisenkies	braust am stärksten	2,778 der Grundmasse

Ein auf der geognostischen Karte von Sachsen als *Mandelsteinporphyr* bezeichnetes Gestein, welches bei Weissig an der Dresden-Bautzener Strafse Kuppen im Granit bildet, von welchem es Bruchstücke einschliefst, wurde von G. Jenzsch (2) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, und von demselben der schwerlich bezeichnendere Name *Amygdalophyr* dafür in Vorschlag gebracht. Es hat dieses Gestein im frischen Zustande eine in's Blaue fallende grüne Farbe, ein spec. Gew. von 2,676 bis 2,647, und besteht aus einer sehr zerklüfteten Felsitgrundmasse, in welcher kleine nicht sicher bestimmbare sporadische Kryställchen, wahrscheinlich von Sanidin, Albit und ein anderer nicht mehr Mandelstein-Porphyr.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1853, Nr. II, 311. — (2) Jahrb. Min. 1853, 385.

Mandelstein-Porphyr. ganz frischer Feldspath, vielleicht Pegmatolith, und sehr vereinzelte Hornblendekryställchen liegen. Ein nicht seltener accessorischer Bestandtheil ist der Eisenkies. Das Gestein enthält sehr viele Blasenräume, die mit Mineralien ausgefüllt sind, welche in einer bestimmten Ordnung auf einander folgen, und zwar sind diese, von Aufsen nach Innen: Hornstein, Chlorophäit, Eisenkies, gelber Thoneisenstein, pseudomorpher Hornstein zum Theil nach skalenoëdrischem Kalkspath, hohler Raum, von einem zerstörten Mineral herrührend, Quarzkryställchen, Chalcedon, Weissigit (ein von Jenzsch aufgestelltes neues, dem Petalit ähnliches Mineral; vgl. S. 803), zum Theil krystallisirt, gelber Thoneisenstein, Hornstein als Pseudomorphosen nach skalenoëdrischem Kalkspath, gelber und brauner Thoneisenstein und Brauneisenerz, als Ausfüllung rhomboëdrischer Eindrücke, wahrscheinlich von Braunspath herrührend, Chalcedon, dichter krystallinischer Quarz, stängeliger Quarz, Quarzkrystalle, Amethystquarzkrystalle, Weissigit, zum Theil in undeutlichen Krystallen, lebhaft glänzendes dunkelgrünes Mineral, grünes, büschelförmig auseinander laufend faseriges Mineral, welches jedenfalls verwittert ist, Braunspath, pseudomorpher, schuppiger Hornstein, wahrscheinlich nach flachen, treppenförmig zusammengehäuften Rhomboëdern, Eisenkies, gelber Thoneisenstein, Pinguit. — Jenzsch hält dieses Gestein für gleichalterig mit den Basalten und Phonolithen.

Pechstein. Ein Pechstein von Isle Royal am Obersee, von welchem bereits eine Analyse von C. T. Jackson (1) mitgetheilt wurde, wurde auch von Forster und Whitney untersucht (2).

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO KO	HO
62,51	11,47	11,05	2,67	2,11	3,08 *)	7,14

*) aus dem Verlust bestimmt.

(1) Jahresber. f. 1851, 840. — (2) Aus Report on the Geology of Lake Superior in Sill. Am. J. [2] XVII, 128; J. pr. Chem. LXI, 253.

E. E. Schmid (1) hat eine Reihe von vulkanischen Gesteinen der Rhön untersucht. Phonolith.

Der Phonolith des Ebersberges ergab die neben *A* stehende Zusammensetzung. Derselbe ist sehr vollkommen schieferig und sehr homogen. Die untersuchte Probe war frei von allen krystallinischen Einschlüssen. Der Bruch war uneben-splitterig, das spec. Gewicht 2,504. (Bei diesen und den folgenden Analysen ist das Eisen ganz als Oxyd berechnet, obgleich es im Gestein wenigstens theilweise als Oxydul vorhanden war. Sehr geringe Mengen von Mangan und Titan blieben unbeachtet. Die Gesteine wurden bei 105° getrocknet zur Analyse angewendet.)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	60,02	21,46	4,73	1,58	0,61	1,88	8,86	1,49	100,63
B	11,03	3,86	1,92	0,61	0,27	0,26	0,12	1,49	19,07
C	10,07	4,29	2,10	0,81	0,46	—	—	—	—
D	3,29	1,08		0,42	0,29	0,37	—	—	5,16
E	48,99	17,60	2,81	0,97	0,34	1,62	7,74	—	80,56

Bringt man das Eisen zum Theil als Oxyd, zum Theil als Oxydul in Rechnung, und läfst man den Wassergehalt aufser Acht, so erhält man das Sauerstoffverhältnifs von 9 : 3 : 1 und die Formel des Oligoklas $RO, SiO_3 + R_2O_3, 2 SiO_3$. — Eine Vergleichung mit dem Oligoklas von Ytterby ergab, dafs der Phonolith schon in Stücken von kalter Salzsäure ganz erweicht wurde, während bei dem Oligoklas sich nur das Pulver bei längerer Digestion in der Wärme zum Theil auflöste; aber wenn auch der Betrag des durch Salzsäure zersetzten Antheils bei beiden sehr verschieden war, so stimmt doch die Zusammensetzung, abgesehen vom Wassergehalt, nahe überein. Der zersetzte Antheil des Phonoliths ergab die bei *B* (bei einem zweiten Versuch bei höherer Temperatur die bei *C*), der des Oligoklas die bei *D* angegebenen Bestandtheile. Wenn auch in beiden Fällen wieder das Sauerstoffverhältnifs von 9 : 3 : 1 erscheint, so müssen doch die Resultate verschieden gedeutet und der Phonolith als ein Gemenge

(1) Pogg. Ann. LXXXIX, 291; Pharm. Centr. 1853, 533; J. pr. Chem. LX, 98; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, V, 227.

Phonolith. eines durch Salzsäure leicht und eines durch Salzsäure schwer zersetzbaren Silicats betrachtet werden, was auch durch den Wassergehalt gestützt wird. Der zersetzte Theil des Phonoliths steht dem Harmotom sehr nahe, nur ist sein Wassergehalt geringer. Am einfachsten ist die Annahme, dieser Antheil bestehe aus dem zersetzten Natron-Kalk-Harmotom, RO, $SiO_3 + R_2O_3$, 2 SiO_3 + 2 HO, und angegriffenem Oligoklas. — Der durch Salzsäure nicht zersetzte Antheil des Phonoliths vom Ebersberge (*E*) hat ebenfalls die Zusammensetzung des Oligoklas, und es liegt kein Grund vor, ihn für ein Gemenge zu halten. — In dem von C. Gmelin (1) untersuchten Phonolithe vom Pferdekopfe und der Abtsroder Kuppe führen die Rechnungen auf andere Sauerstoffverhältnisse, und zwar ergiebt sich für den phonolitischen Zeolith des Pferdekopfs das Verhältnifs 12 : 6 : 3 : 3 für den Sauerstoffgehalt von SiO_3, R_2O_3, RO und HO, oder die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO, eine Formel, welche zwischen denen des Glottaliths und des Brevicits steht. Der zersetzbare Antheil des Phonoliths von Abtsrode hat das Sauerstoffverhältnifs von 4 : 3 : 1 : 1 und giebt eine der des Thomsonits verwandte und von ihr nur durch einen um 4 Aequivalente geringeren Wassergehalt unterschiedene Formel. Der durch Salzsäure nicht zersetzbare Antheil hat bei beiden Phonolithen die Formel des Albits.

Weitere Untersuchungen von Phonolithen vgl. S. 876 ff.

G. Rose hat darauf aufmerksam gemacht, dafs der bedeutende Feldspathgehalt der Phonolithanalysen zu der Voraussetzung führt, dafs nur ein kleiner Theil desselben in ausgeschiedenen Krystallen, der gröfsere mit dem Zeolith zu der derben Grundmasse des Gesteins innig gemengt sei. Versuche von Heffter und Joy (2) mit einem zersetzten Phonolith von Kostenblatt im böhmischen Mittelgebirge, aus welchem sich die Krystalle mechanisch leicht sondern lassen, haben in der That gezeigt, dafs dieselben von gleicher Zu-

(1) Pogg. Ann. XIV, 357. — (2) Aus Joy, Miscell. chim. researches, Göttingen 1853, 30 in Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 189.

sammensetzung sind, wie der unzersetzbare Theil des Gesteins nach ihrer Absonderung, welcher nach der Behandlung mit Salzsäure und Entfernung der freien Kieselsäure mittelst einer Auflösung von kohlens. Natron zurückbleibt. *1 a* u. *b*. Feldspathkrystalle; *2* unzersetzbarer Theil des Phonoliths (spec. Gew. = 2,56). Der Feldspath ist Orthoklas, glasiger Feldspath, und enthält gleich den Abänderungen aus dem Trachyt auf 2 At. Natron 3 At. Kali. Phonolith.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
1 *a*	64,56	19,41	0,73	0,18	0,56	0,88	13,68		100
b	65,36	19,41	0,43	—	0,55	0,87	9,32	4,06	100
2	65,82	19,58	1,60	0,09	0,84	0,42	8,52	3,13	100

Von Basalten untersuchte E. E. Schmid I (S. 902) den des Kreutzbergs; in demselben sind nur kleine und sparsame Olivineinschlüsse bemerkbar. *II* Basalt von der Felskuppe am Pferdekopf; enthält seltne Blasenräume, die mit einem weifsen krystallinischen Silicat ausgekleidet sind. *III* Basalt vom steinernen Haus, ähnlich dem vom Kreutzberg. *IV* Basalt vom Baier, unterscheidet sich von letzterem durch gröfseren Olivingehalt. *V* Basalt vom Ellenbogen; dieser zeigt eine Annäherung zum Knotigen. Die Knoten sind von äufserst dünnen Lagen eines blauen Silicates eingehüllt. Basalt.

Alle Basalte der Rhön werden durch Säuren stärker angegriffen, als die Phonolithe. Die Analysen der in Salzsäure auflöslichen Theile dieser Basalte sind von *Ia* bis *Va* mitgetheilt, die unauflöslichen von *Ib* bis *Vb*. Bei den Versuchen *Ia* bis *Va* hatte die Digestion des Pulvers bei einer auf 50 bis 80° steigenden Temperatur acht Tage lang gedauert; bei den Versuchen *Ix* und *IIIx* dauerte die Einwirkung drei Wochen, aber die Temperatur war höchstens 50°. Aus dem verschiedenen Gewichtsverhältnifs und Zusammensetzung der Spaltungsproducte ergiebt sich schon die Verschiedenheit der Basalte der Rhön, selbst wenn ihr äufseres Ansehen sehr ähnlich ist. Eine Berechnung der Gemengtheile aus den Sauerstoffverhältnissen führt auf sehr verschiedene Resultate, und es lassen sich überhaupt mehrere

Basalt.

Möglichkeiten aufstellen. Was den durch Salzsäure zersetzten Theil angeht, so ist der Olivin der einzige erkennbare Bestandtheil; Magneteisen ist ein sehr wahrscheinlicher Gemengtheil, und der Rest besteht aus einem zeolithischen, leicht zersetzbaren Mineral, kann aber auch eben so gut aus mehreren gemengt sein. Wie die Berechnung ergiebt, so besteht der durch Salzsäure zersetzte Theil nur aus Drittel- und Halbsilicaten, wozu namentlich Thomsonit, Skolezit und Natrolith gehören; man wird aber auch bei der Geringfügigkeit des Wassergehaltes erinnert an die wasserleeren Mineralien Vesuvian, Wernerit, Epidot, Nephelin, auch Anorthit und Labrador. — Die Verhältnisse für den durch Salzsäure nicht zersetzten Theil der untersuchten Basalte schwanken zwischen Drittelsilicaten und neutralen.

	I		II	III		IV	V
Spec. Gew.	3,127		2,861	3,042		2,958	3,029
Wasser	0,0		1,67	0,84		1,70	2,16
Kieselerde	36,68		43,11	47,06		39,42	42,50
Thonerde	14,34		13,41	13,87		11,25	11,84
Eisenoxyd	22,30		16,51	16,25		17,37	19,13
Kalkerde	15,59		14,33	10,49		16,08	10,88
Magnesia	9,18		9,05	7,33		11,14	9,37
Kali	0,77		1,38	1,38		0,41	1,84
Natron	3,93		2,31	3,02		3,29	2,82
Summe	102,79		101,77	100,24		100,66	100,54
	Ia	Ix	IIa	IIIa	IIIx	IVa	Va
Wasser	0,00	0,00	1,67	0,84	0,84	1,70	2,16
Kieselerde	26,88	28,29	24,50	15,51	20,95	23,56	23,37
Thonerde	7,03	29,40	7,29	7,15	23,43	6,46	6,19
Eisenoxyd	21,04		15,60	16,03		9,26	10,72
Kalkerde	11,28	8,48	8,72	6,87	5,99	6,45	6,37
Magnesia	9,09	6,13	5,29	6,26	4,28	6,78	5,91
Kali	4,56	0,47	3,65	3,95	0,35	2,37	1,80
Natron		1,31			0,92	—	—
Summe	79,88	74,08	66,72	56,61	56,71	56,58	56,52
	Ib		IIb	IIIb		IVb	Vb
Kieselerde	9,80		18,61	26,11		15,86	19,13
Thonerde	7,31		6,12	6,72		4,79	5,65
Eisenoxyd	1,26		0,91	0,22		8,11	8,41
Kalkerde	4,31		5,61	3,62		9,63	4,51
Magnesia	0,09		3,76	1,07		4,86	3,46
Alkalien	0,14		0,04	0,45		1,33	2,86
Summe	22,91		35,05	38,19		44,08	44,02

Ch. Gmelin (1) untersuchte den Basalt vom Steinsberg bei Sinsheim. Als Beimengungen enthält derselbe tombackbraunen Glimmer, Mesotyp, Hornblende und Olivin. Die Menge des mit Salzsäure gelatinirenden Antheils *A* verhält sich zu dem nicht gelatinirenden *B* wie 1,888 : 2,356. Basalt.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
A	35,91	18,45	28,98	3,18	4,02	2,41	5,84	1,28	99,47
B	63,82	12,95	14,68	4,13	4,14	—	—	—	99,72

Ein den Granit des Riesengebirges nordwestlich von Strigau durchbrechender Basalt hat nach A. Streng (2) folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
44,85	17,56	13,75	1,32	12,88	9,74	0,90	0,24	0,6	101,79

Ueber Untersuchungen von Trachyten vgl. S. 870. Trachyt.

Einem Werke von Ch. Sainte-Claire Deville (3) entnehmen wir nachträglich einige Analysen von vulkanischen Gesteinen aus Teneriffa und Fogo (eine von den Cap verd-Inseln) mit. Ueber den Feldspath der trachytischen Gesteine von Teneriffa, der ein Oligoklas ist, so wie über den Augit derselben vgl. S. 808 u. 796.

A Trachyt von Chahorra, der die inneren Steilwände des Kraters bildet, krystallinisch und von röthlich-violetter Farbe. Man unterscheidet unter dem Mikroscop sehr kleine aber scharfe weifse Feldspathkrystalle und Magneteisen, das vor der Analyse mit dem Magnet ausgezogen wurde. — *B* Lava von Chahorra, von dem Punkte, wo sie den grofsen Krater verläfst. Sie ist grün, mit gelblichen, durch Oxydation von Eisenoxydul entstandenen Flecken, ohne Zeichen von Krystallisation. — *C* Lava von Portillo, von einem der Schlackenkegel am Eingang des Erhebungskraters. Sie ist eine gemengte Substanz mit einer Grundmasse von der Dichtigkeit des Basaltes, die sehr kleine Feldspaththeile und nur wenig Magneteisen enthält. — *D* Obsidian vom Laven.

(1) G. Leonhard's Beiträge zur mineralogischen und geognostischen Kenntnifs des Grofsherzogthums Baden; Stuttgart 1853, I, 85. — (2) Pogg. Ann. XC, 120. — (3) Aus Études géologiques sur les îles de Téneriffe et de Fogo, Paris 1848, in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch., V, 678.

Laven. Pik und *E* von den Piedras blancas. Der erstere ist in Masse dunkelbraun aber grün durchscheinend, und enthält einige stark glänzende sehr kleine Feldspathkrystalle. Das Pulver ist fast weifs und das Gestein wirkt nicht auf den Magnet. *E* hat eine isabellgelbe Farbe mit einzelnen schwärzlichen Parthieen und enthält gleichfalls stark glänzende Oligoklaskrystalle. — Deville berechnet die Zusammensetzung von *A* auf 73,14 Oligoklas und 15,63 Augit; von *B* auf 91,76 Oligoklas, 6,3 Augit oder Hornblende und 1,27 Magneteisen; von *C* auf 72,72 Oligoklas, 13,63 Augit oder Hornblende und 3,92 Magneteisen. Der Obsidian würde nach dem Mittel beider Analysen ein Gemenge von 86,7 pC. Oligoklas und 13,3 Hornblendesubstanz sein; entsprechend dem Verhalten gegen den Magnet giebt auch die Rechnung keinen Gehalt von Magneteisen. — Neben diesen Feldspathlaven enthält Teneriffa auch an einzelnen Punkten doleritische Laven. Deville untersuchte eine solche Lava von los Majorquines *F*, die dunkelgrau und sehr blasig ist, und in welcher man unter dem Mikroscop einen weifsen durchscheinenden und einen schwarzen Gemengtheil unterscheiden kann. Sie ist schwach magnetisch und der Magnet zieht nur wenig Magneteisen aus. Die Berechnung ergiebt für diese Lava 48,3 pC. Labrador und 51,5 Augit.

Die Gesteine von Fogo gehören sämmtlich doleritischen und basaltischen Massen an. Proben von dem älteren, in regelmäfsigen Bänken gelagerten Gestein enthalten in einer grauen Grundmasse Augit, Magnet- und Titaneisen, und nur unter dem Mikroscop bemerkt man das Dasein der weifsen Feldspathsubstanz. Beim Glühen verloren sie 1,4 pC. Wasser, welches sie an der Luft allmälig wieder aufnahmen. *G* ist Lava vom südöstlichen Strom, eine schwärzliche dichte Masse, worin neben den angeführten Mineralien auch sparsam Olivin vorkommt. Deville berechnet aus der Analyse, dafs dieses Gestein aus etwa 54 pC. Labrador,

19 Augit, 19 Olivin und 7 Magnet- und Titaneisen besteht. Laven.
Die Analyse des Olivins von Fogo vgl. S. 798.

	A	B	C	D	E	F	G
Spec. Gew.	2,727	2,486	2,671	2,481	2,369	2,945	3,003
Kieselerde	52,80	59,26	57,88	59,71	60,26	52,46	43,45
Thonerde	16,79	21,01	19,09	19,23	20,25	14,25	15,40
Eisenoxydul	14,68	4,23	8,92	5,48	4,79	14,47	8,80
Manganoxydul			0,82	0,30	0,78	—	3,00
Kalkerde	3,55	1,29	3,65	0,58	0,86	9,87	10,15
Magnesia	Spur	Spur	Spur	Spur	0,30	4,16	3,50
Natron	7,18	8,49	9,64	14,70	12,76	3,90	3,95
Kali	2,95	4,67				0,68	2,05
Titanoxyd	—	—	—	—	—	—	1,96
Eisenoxyduloxyd	—	—	—	—	—	—	4,98
Wasser	—	—	—	—	—	—	0,96
Summe	97,95	98,98	100,00	100,00	100,00	99,78	98,20

Ueber Untersuchungen von Lava vgl. ferner S. 876.

C. v. Hauer (1) untersuchte eine Lava des Aetna vom Jahre 1852. Sie ist dunkelgrau, sehr porös, und besteht, wo die Masse krystallinisch ist, aus Labrador und Augit mit eingesprengten Olivinkörnern, und etwas Magneteisen giebt sich durch die Wirkung auf die Nadel zu erkennen. Spec. Gew. = 2,86. Die Analyse ergab als Mittel von zwei beinahe übereinstimmenden Bestimmungen :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
49,68	22,47	10,80	0,63	9,05	2,68	3,07	0,98	99,31

P. F. Maier (2) fand in der von Gunung Guntur auf Java bei der Eruption vom 4. Januar 1843 ausgeworfenen Asche 34,22 pC. Kieselerde, 37,50 Thonerde, 18,18 Eisenoxyd, 6,72 Kalk, 0,68 Magnesia, 0,26 Wasser, 1,74 in Wasser Lösliches (0,17 Schwefelsäure, 0,05 Salzsäure, 1,52 Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Natron, Kieselerde und Magnesia). Vulkanische Asche.

Ueber weitere Untersuchungen vulkanischer Aschen und Tuffe (Palagonittuff) vgl. S. 874 u. 881.

Smith u. Brush (3) untersuchten den von Shepard (4) Dysyntribit.

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 87; J. pr. Chem. LXI, 224; Pharm. Centr. 1853, 858. — (2) Junghuhn's Java, deutsch von Hasskarl, 1852, 84; Jahrb. Miner. 1853, 463. — (3) Sill. Am. J. [2] XVI, 50; Pharm. Centr. 1853, 823; J. pr. Chem. LX, 280. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 801.

Dysyntribit. sogenannten, dem Serpentin sehr nahe stehenden Dysyntribit, der in den nördlichen Theilen von New-York als Felsart vorkommt (I bis IV). Er verliert beim Trocknen gegen 2 pC. Wasser. Einige Proben haben die Zusammensetzung vom Pinit. Sonst steht die Substanz dem Agalmatolith sehr nahe. In einigen der Proben war eine Spur Phosphorsäure vorhanden. — T. S. Hunt (1) hält die Gesteine, welche reich an Dysyntribit sind, für veränderte sedimentäre.

	I		II	III		IV	
Kieselerde	44,80	44,77	44,94	46,70	46,60	44,74	44,10
Thonerde	34,90	35,88	25,05	31,01	35,15	20,98	20,60
Eisenoxyd	3,01	2,52	3,33	3,69		4,22	4,03
Mangan	0,30	0,30	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kalk	0,66	0,52	8,44	Spur	Spur	12,90	12,34
Magnesia	0,42	0,53	6,86	0,50	0,50	8,90	12,34
Kali	6,87	—	5,80	11,68	11,68	3,73	3,92
Natron	3,60	—	Spur	Spur	—	Spur	Spur
Wasser	5,38	4,72	6,11	5,30	5,30	4,86	6,30
Summe	99,94	—	100,53	98,88	99,13	99,96	99,90

Parophit. T. S. Hunt (2) hat einem Gestein, welches in dünnen Lagern zwischen den grünen Sandsteinen der unteren silurischen Formation der Hudsonflufsgruppe bei Quebeck sich findet und dem Serpentin ähnlich ist, den Namen *Parophit* gegeben. Es ist dem Dysyntribit von Shepard und dem Rensselaerit von Emmons verwandt. Es kommt unvollkommen, bisweilen vollkommen schieferig und auch massig vor, selten traubig mit concentrischer Structur. Das Gefüge ist körnig bis dicht. Spec. Gew. = 2,7 bis 2,78. Farbe blafsgrünlich, gelblich-grün, olivengrün, aschfarben, röthlich. Wachsglanz, glänzend, halbdurchscheinend. Härte nicht über 2,5 bis 3, so dafs es wie dichter Talk geschnitten werden kann. Die chemische Analyse ergab für seine Zusammensetzung :

(1) Phil. Mag. [4] VII, 233; J. pr. Chem. LXII, 174. — (2) Aus Logan's Report geolog. Survey of Canada, Quebec 1852, 95; Sill. Am. J. [2] XVII, 127; J. pr. Chem. LXI, 508; vollständiger Phil. Mag. [4] VII, 283; J. pr. Chem. LXII, 174; Pharm. Centr. 1854, 347.

Parophit.

		Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
1	Schieferig	2,705	48,50	27,50	5,67	1,30	2,24	5,30	1,91	7,00	99,42
2	Schieferig	2,714	48,42	27,60	4,50	2,80	1,80	5,02	2,78	6,88	99,80
3	Traubig	2,784	49,13	27,80	5,90	3,80	1,40	nicht bestimmt		6,30	94,33
4	Schiefer		48,10	28,70	4,80	2,10	1,41	4,49	1,58	8,40	99,58

Geschichtete Gesteine. Grauwacke.

Die im Contact mit krystallinischen Gesteinen auftretenden geschichteten aber sehr umgewandelten, Anthracit und Kalkstein führenden Grauwacken der Vogesen wurden von Delesse (1) zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Die Umwandlung besteht in der Entwickelung eines Feldspathtaigs und von Feldspathkrystallen, und tritt hauptsächlich dort auf, wo die Grauwacke von braunem Porphyr (2) durchsetzt wird, in welchen sie oft unmerklich übergeht. Indessen unterscheidet sich dann die Grauwacke vom Porphyr darin, dafs sie weniger homogen, ihr durchschnittlicher Gehalt an Kieselerde sehr wechselnd und unabhängig von dem Kieselerdegehalt ihres Feldspaths ist. Auch enthält der Porphyr keine organischen Reste und tritt in Gängen und Stöcken auf. Die Ursache der Entwickelung des Feldspaths findet Delesse in den zwischengelagerten Porphyrschichten, deren Trümmer die dazu nothwendigen Alkalien lieferten. Es kann nachgewiesen werden, dafs die Feldspathkrystalle sich wirklich in der Grauwacke erst entwickelt, nicht aus dem Wasser abgelagert haben, indem sie weder zerbrochen noch zersetzt sind, ihre Längsaxe nicht parallel mit der Schichtungsebene liegt, sondern dieselben vielmehr zerstreut wie im Porphyr vorkommen, innig mit dem Gestein verbunden sind und am häufigsten in einen sie umgebenden Feldspathtaig verlaufen. Die Structur der Grauwacke ist entweder porphyrartig, dicht, feldstein- oder jaspisartig, als Umwandlung von Thonschieferschichten, in welche diese Abänderung auch verläuft, sandstein- oder breccienartig; die Absonderung

(1) Ann. min. [5] III, 747; Bull. géol. [2] X, 562. — (2) Ueber den Porphyr von Schirmeck und von Chagey vgl. Jahresber. f. 1849, 795. 800, über den von Lessines Jahresber. f. 1850, 795.

Grauwacke. parallelepipedisch oder kugelförmig, das letztere eine Folge der Aggregation der Feldspathkrystalle, oder beides zugleich. Bei der breccienartigen Structur sind die Fragmente mitunter mit Eindrücken versehen, wie die Geschiebe der Nagelfluh; bisweilen haben sie ganz ihre ursprünglichen Formen verloren, auch verlaufen sie oft in den Feldspathtaig.

Der Feldspath der Grauwacke ist triklinometrisch und hauptsächlich Albit, doch nicht immer von derselben Zusammensetzung; wo das Gestein sehr krystallinisch ist, findet sich auch Orthoklas in kleinen Zwillingskrystallen; ferner Quarz, in unvollkommenen Krystallen, und wie in einem Porphyr zerstreut; Hornblende, namentlich wo die Grauwacke in wahre Porphyre übergeht; tombackbrauner Glimmer; dunkelgrüner Glimmer, wie im Protogyn, nur ist er weniger hart, und auch der Glimmer verleiht bisweilen dem Gestein porphyrartige Structur; ferner kommt weifser Glimmer vor; Chlorit, Kalkspath in kleinen Schnüren oder im Gestein zerstreut, Schwefelkies, und wo das Gestein in wahren Porphyr übergeht Magneteisen; selten findet sich Epidot. Aufser diesen Mineralien besteht die Grauwacke als sedimentäres Gestein nur aus Bruchstücken von braunem Porphyr, Kieselschiefer und Grauwackefragmenten. — Es treten dreierlei Gangsysteme in ihr auf, mit Quarz, Flufsspath, Kalkspath, Schwerspath als Gangarten für Eisen-, Blei- und Kupfererze, neben denen noch eine Menge anderer Mineralien sich finden. (Die bekannten Lagerungen von Saint Antoine, Giromagny, Auxelles Haut, Plancher-les-mines, Fresse, Ternuay, Saint-Bresson, Framont.) Feldspath kommt in diesen Gängen nicht vor, sie sind deshalb jünger als die Feldspathisation des Grauwackengebirgs.

Folgende Analysen wurden zur Ermittelung der mittleren Zusammensetzung der Grauwacke angestellt :

1. Grauwacke von Ordon-Verrier in Auxelles-Haut. Weifsgrün mit schwarzgrünen Adern, porphyr- und breccienartig, etwas geflammt. Die Fragmente mit unbestimmten Umrissen. Sie enthält weifsen, sehr blafsgrünen Albit (A), wenig mattweifse Orthoklaszwillinge, einen grünlichen Feldspathtaig, Quarz, schwarzgraue Glimmerblättchen. Sie braust mit Säuren. — 2. Kugelförmige, porphyrische und

breccienartige Grauwacke von Thann, mit weifsgrünen Feldspathkrystallen (B), einer grünlichen Feldspathmasse, grünschwarzem Glimmer, wenigen Quarzkörnern und Carbonaten, hauptsächlich bräunlichem Eisencarbonat in Höhlungen. — 3. Grauwacke des Steinbruchs in Thann. Hellgrün, mit Porphyr- und Breccien-Structur. Sie enthält Bruchstücke von graubraunem Feldstein. Braust mit Säuren und enthält geringe Mengen von Eisencarbonat. Kleine Krystalle von weifsem Feldspath lösen sich leicht los (C). — 4. Grauwacke von Planches-les-mines. Bildet isolirte Lappen mitten im Porphyrgebirge. Sie hat eine körnige Structur und besteht fast ganz aus sehr feinen Zwillingslamellen eines triklinometrischen Feldspaths, ist von graugrüner Farbe; grüner Chlorit, und mikroscopische Körner von Schwefelkies sind durch die ganze Masse zerstreut. Mit Säuren braust sie etwas. — 5. Feldstein (Petrosilex), die Grundmasse eines porphyr- und breccienartigen Gesteins von Framont, in welchem ein grofser Theil des Derlingoutte-Stollens angefahren ist. Seine Grundmasse ist sehr dicht und schwarzgrün; an einigen Stellen ist es breccienartig, und enthält bisweilen Quarzkörner und weifse Lamellen triklinometrischer Feldspathzwillinge und auch etwas Orthoklas. In den Klüften findet sich grüne Hornblende und Chlorit in Begleitung von Erzen, wie Eisen- und Kupferkies, nebst Molybdänglanz. — 6. Feldstein vom Hohoten von Bittschwiller, graublau, jaspisartig, von muschligem und splittrigem Bruch. Er bildet nur dichte homogene, zwischen vollständig in Porphyr umgewandelte Grauwackeschichten eingeschlossene Lager, enthält erkennbare, in Anthracit verwandelte Pflanzenreste, und hier und da Kalkspathblättchen. Grauwacke.

	1	2	3	4	5	6
Kieselerde	67,50	62,25	63,25	58,58	— *)	79,00
Thonerde Eisenoxyd	20,00	22,70	22,50	25,27	2,51 1,90	4,00
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Kalkerde	3,09	2,53	1,70	1,78	—	5,20
Magnesia	2,25	1,10	3,92	2,40	—	3,20
Natron Kali } aus dem Verlust	4,16	7,67	5,73	10,27	4,31 2,29	5,11
Glühverlust	3,10	3,75	2,90	1,70	0,42	2,50

*) Die Striche bedeuten, dafs keine quantitative Bestimmung der Substanz vorgenommen wurde.

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO *)	Summe
A	2,615	71,50	15,50	Spur	Spur	1,73	0,50	3,16	5,94	2,06 †)	100,09
B	—	67,42	18,45	0,30	Spur	1,50	0,98	4,87	4,84	1,79	100,15
C	—	61,92	22,92	Spur	Spur	0,90	1,20	11,06		2,00	100,00

*) Glühverlust. — †) Mit etwas Kohlensäure.

Es analysirten (1) Schnabel einen Thonschiefer aus der Grube Morgenröthe bei Siegen (*A*); G. Bischof einen solchen mit Eisenspath aus der Grube Friedrich Wilhelm bei Siegen (*B*), aus welchem der Eisenspath so sorgfältig wie möglich entfernt wurde; Kjerulf den Thonschiefer des Silbernaler Gangs in Klausthal (*C*), G. Bischof dessen Nebengestein, ebenfalls Thonschiefer (*D*). Amelung (2) analysirte den Thonschiefer (*E*) aus dem Liegenden der Erzlagerstätte bei Ramsbeck in Westphalen, ferner die Grauwacke aus dem Hangenden dieser Lagerstätte (*F*). Thonschiefer.

(1) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1644. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., Jahrg. X, 228; G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1655.

Thonschiefer.

	A	B	C	D	E	F
Kieselerde	72,51	67,82	58,85	59,82	54,32	84,05
Thonerde	12,89	12,98	15,79	16,19	21,81 **)	5,68 **)
Eisenoxydul . . .	—	10,55	—	—	—	—
Eisenoxyd	4,15	—	10,84	8,41	—	—
Kohlens. Kalk . . .	—	—	—	—	8,98	1,02
Kohlens. Magnesia .	—	—	—	—	2,12	0,65
Kohlens. Eisenoxydul	—	—	—	—	7,57	7,01
Kalkerde	0,60	—	Spur	0,18	—	—
Magnesia	0,93	0,84	0,18	1,87	0,50	0,26
Kali	4,02	0,57	3,52	4,19 *)	3,75	1,29
Natron	—	1,15	0,96		0,34	0,26
Wasser	4,44	—	—	—	—	—
Kohlensäure		—	—	2,96	—	—
Glühverlust	—	7,00	7,90	6,38	0,79 †)	—
	99,54	100,91	98,04	100,00	100,18	100,22

*) Aus dem Verlust bestimmt. — **) Mit Spur von Eisenoxyd. — †) Kohle.

Dachschiefer.

Anderson (1) untersuchte gemeinen schottischen Dachschiefer *a* von Ballahulish, *b* von Eosdale :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	FeS_2	CaO	MgO	NaO	KO	CO_2	HO	Summe
a	85,75	24,62	6,35	0,78	0,60	1,86	0,95	3,48	0,61	2,35	100,35
b	55,36	24,96	7,00	0,16	0,76	2,09	0,67	1,46	4,18	3,43	100,07

Steinkohle.

Ch. Lyell (2) giebt sehr interessante Auseinandersetzungen seiner Ansicht über die Bildung der Steinkohle in Delta's, ihre Aehnlichkeit mit neueren Bildungen der Art in dem Delta des Mississippi nicht als Anschwemmungen, sondern als ein Wachsthum an Ort und Stelle in den dem Flusse benachbarten Sümpfen, oder in den Lagunen des Delta's, wobei eine Senkung des Landes stattfand. Wir verweisen auf den Aufsatz selbst.

G. Bischof (3) besprach weitläufig die Entstehung der Stein- und Braunkohlen und theilte sämmtliche hierauf bezügliche alte und neue Analysen mit. Die Erklärung der Entstehungsweise der Stein- und Braunkohle aus dem Holze durch Ausscheidung binärer Verbindungen der Elemente hält derselbe für einseitig und willkürlich. Abstrahire man

(1) Aus Transact. of the Highl. agricult. Soc. of Scotland, new series, Nr. 4, July 1853, 63, in Pharm. Centr. 1853, 592. — (2) Proceed. of the Royal Soc. of Great-Britain, March 1853; Sill. Am. J. [2] XVI, 33. — (3) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1755.

vom ölerzeugenden Gas und von nicht gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, so bleibe Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas und Wasser übrig, durch deren Ausscheidung aus dem Holz die Erklärung der Bildung der Steinkohle zu versuchen sei. Die Abscheidung derselben, des Kohlenwasserstoffs für den Fall, dafs die Zersetzung unter Wasser erfolgt, sei aber Thatsache. Es gebe also folgende vier Fälle. Die Umwandlung erfolgt durch Abscheidung 1. von Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas, oder 2. von Kohlensäuregas und Wasser; 3. von Kohlenwasserstoffgas und Wasser, oder 4. von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser. Der zweite Fall kann entweder so gedacht werden, dafs das Wasser blofs vom Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes herrührt, oder dafs ein Theil des Wasserstoffs oder seine ganze Menge vom äufseren Sauerstoff oxydirt wird. Einer Oxydation des Kohlenstoffs durch den äufseren Sauerstoff widerspreche die fortschreitende Zunahme des Kohlenstoffs bei der Umwandlung des Holzes in Steinkohle. Der dritte Fall sei nicht denkbar, weil sich bei der Zersetzung vegetabilischer Substanzen nie Kohlenwasserstoffgas ohne Kohlensäure entwickele. Bischof giebt nun Formeln für die drei Fälle : 1. dafs die Umwandlung durch Abscheidung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoff; 2. dafs sie durch Abscheidung von Kohlensäure aus den Elementen des Holzes und durch Oxydation des Wasserstoffs durch den äufseren Sauerstoff; und 3. dafs sie durch Abscheidung von Kohlensäure und Wasser aus den Elementen des Holzes erfolgt. Diese drei Fälle gehören zu den bestimmten Aufgaben, für die sich Gleichungen entwickeln lassen. Der Fall, dafs sich Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas und Wasser entwickeln, gehört zu den unbestimmten Aufgaben, welche mehrere Auflösungen zulassen. Es kann keine unter den möglichen Umwandlungen gedacht werden, wobei eine gröfsere Menge von Kohlenstoff des Holzes verloren geht, als im Fall 1, und auf der andern Seite kann auch keine

Steinkohle.

Steinkohle. Umwandlung stattfinden, wobei weniger davon verloren geht, als im Fall 3. Je mehr sich Kohlenwasserstoffgas dem entweichenden Wasser und Kohlensäuregas beimengt, desto näher rückt dieser Verlust dem Maximum im Fall 1, und je weniger sich Kohlenwasserstoffgas beimengt, desto näher rückt er dem Minimum im Fall 3.

Auch für den Bernstein, über welchen neuerdings Göppert (1) die werthvollsten Beobachtungen angestellt hat, nimmt Bischof an, daſs derselbe unter Umständen sich auſser durch Exsudation auch durch Zersetzung von Holzsubstanz gebildet haben könne. Gleiches gelte für den Retinit und Asphalt, für die Naphtha, das Steinöl, den Bergtheer, den Elaterit, den Bergtalg, den Ozokerit u. s. w.

Was die Ansicht von Bischof anbelangt, daſs die Steinkohle aus im Meere zusammengeschwemmtem vegetabilischem Detritus bestehe, dieselbe also, im Widerspruch mit vielen Geognosten, eine rein sedimentäre Bildung sei, so müssen wir auf die von ihm gegebenen Auseinandersetzungen selbst verweisen.

Folgendes sind von G. Bischof mitgetheilte (2) Analysen von Schieferthonen aus dem Steinkohlengebirge. *I* ist ein von Frankland (3) analysirter Schieferthon aus dem Liegenden eines Steinkohlenflötzes in England, *II*, *IV*, *V* Schieferthone aus dem Liegenden der Steinkohlenflötze von Saarbrücken, *III* aus der Mitte eines Steinkohlenflötzes. *II* und *III* waren durch kohlige Theile grau gefärbt, *IV* war blaſsgrün, *V* fast weiſs. Auf Alkalien wurde in *II*, *III* und *V* nicht geprüft, wahrscheinlich rührt aber der Verlust in *II* und *III* von ihrer Gegenwart her. *VI* Grüner Thonstein, der indeſs nicht anstehend gefunden wurde, in der Nähe des Reitershofes in Rheinbaiern. *VII* Thonstein aus einem Melaphyrbruche am Donnersberg bei Dannenfels in Rhein-

(1) Berl. Acad. Ber. 1853, 449; Pharm. Centr. 1853, 616. — (2) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1662. — (3) Daselbst, aus Memoirs of the Geolog. Survey of Great-Britain, V, 1. 479.

baiern. *VIII* Feldsteinporphyr vom Donnersberg bei Falkenstein. *IX* Feldsteinporphyr von Gottesgab in Schlesien; alle von G. Bischof analysirt. Steinkohle.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Org. Sub.	Wasser o. Glühverlust	Summe
I	61,91	21,73	4,73	—	0,09	0,59	3,16	0,25	0,70	6,73	99,89
II	67,35	20,66	—	2,55	Spur	0,31	—	—	—	6,70	97,57
III	68,50	18,10	—	3,62	Spur	0,52	—	—	—	7,78	98,52
IV	72,94	16,66	5,61	—	—	0,85	1,40	0,75	—	2,20	100,41
V	75,01	17,57	—	1,02	0,23	0,24	—	—	—	6,30	100,37
VI	74,42	9,90	5,03	—	0,29	1,12	4,74	0,75	—	2,34	98,59
VII	85,65	10,58	—	1,03	—	0,85	0,52		—	1,87	100,00
VIII	81,05	11,49	2,28	—	0,40	0,40	2,07	2,56	—	0,93	101,18
IX	74,23	14,77	—	1,31	—	1,35	1,34	4,80	—	0,99	98,79

Die nahe Uebereinstimmung zwischen *VII* und *VIII* und das nahe Vorkommen beider gab Veranlassung, diese Analysen neben einander zu stellen und *IX* wegen seiner grofsen Aehnlichkeit mit *VIII* hinzuzufügen. Man kann sich denken, wie der Thonstein *VII* aus dem Porphyr *VIII* nach Fortführung des gröfsten Theils seiner Alkalien durch Gewässer hervorgegangen sein kann, obgleich im Thonstein *VI* ein gröfserer Gehalt an Alkalien, als in den beiden Feldsteinporphyren, sich findet. — G. Bischof macht auch auf die grofse Uebereinstimmung aufmerksam, welche sich zwischen den mit den Steinkohlenflötzen abwechselnden Schieferthonen und der Asche der Steinkohlen findet, und gründet darauf namentlich einen Beweis für die sedimentäre Entstehungsweise der Steinkohle, wobei er sich auf die in dem Jahresber. f. 1851, 733 mitgetheilten Analysen von Kremers, so wie auf die von H. Taylor (vgl. Jahresber. f. 1850, 815) beruft.

Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

In Uebereinstimmung mit seiner Ansicht, dafs die Steinkohle ihre Entstehung auf rein sedimentärem Wege gefunden habe, glaubt G. Bischof (1), dafs auch Baumstämme und Holz zuerst im Meere schwimmend und dann auf dem Grunde des Meeres versteinert worden seien, und dafs diefs durch die schwefels. Salze des Meerwassers ge-

(1) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1827.

Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

schehen sei, welche durch die organische Substanz auf nassem Wege desoxydirt wurden; dafs der Kohlenstoff und Wasserstoff dieser Holzreste, wovon der erstere der directen Oxydation durch den vom Meerwasser absorbirten Sauerstoff widersteht, auf indirectem Wege oxydirt und als Kohlensäure und Wasser ausgeschieden worden seien. — Der schwefels. Kalk im Meerwasser sei für das Mittel zu halten, dessen sich die Natur bedient, die organische Materie bei den Versteinerungen gänzlich fortzuführen. Da das Schwefelcalcium durch Kohlensäure zersetzt wird, so lasse sich die Versteinerung der Hölzer durch kohlens. Kalk hierdurch begreifen. Auch die Bildung von Schwefelkies als Versteinerungsmittel müsse, wo sie im Meere statt hatte, durch die Zersetzung des schwefels. Kalkes erklärt werden. 52,53 pC. Kohlenstoff im Eichenholze liefern durch Zersetzung der schwefels. Kalkerde 69 Gewichtstheile Schwefel, welche 127 Gewichtstheile Eisenkies geben. Es sind auch nicht blofs die den Pflanzen durch die Gewässer zugeführten schwefels. Salze, welche die Bildung von Eisenkies möglich machen, sondern es nehmen auch diejenigen daran Antheil, die wir in ihrer Asche finden. Bei Kieselversteinerungen sei die Kieselerde durch ihre grofse Verwandtschaft mit der organischen Substanz gefällt worden.

Was die Verwandlung organischer Reste in Sphärosiderit angeht, so haben G. Bischof, sein Sohn C. Bischof und Schnabel (1) solche Reste und andere Kohleneisensteine aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken analysirt. *a.* in Salzsäure lösliche, *b.* darin unlösliche Theile. *I* Zusammengedrückter Calamites Suckowii; *II* nach Abzug der in Salzsäure löslichen Theile. *III* Nicht zusammengedrückter Calamites Suckowii; *IV* nach Abzug der in Salzsäure löslichen Theile. In beiden Calamiten war nichts Organisches mehr enthalten. *V* Eisenerz mit Pflan-

(1) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1831, 1845.

zenabdrücken aus der Grube Friedrichsthal unweit Saarbrücken; *VI* nach Abzug der in Salzsäure löslichen Bestandtheile. Eine Vergleichung von *II*, *IV* und *VI* mit dem Schieferthone aus dem Steinkohlengebirge von Saarbrücken zeigt, dafs die in Säuren unlöslichen Theile der Ausfüllungsmasse der Calamiten dieselbe Zusammensetzung haben. *VII*, *VIII* Kohleneisensteine von der Zeche Schrötter bei Bochum. *IX*, *X* Kohleneisensteine von der Grube Schürbank und Charlottenburg bei Bochum (*VII*, *VIII*, *IX*, *X* wurden von Schnabel analysirt) (1). In der Steinkohlenformation von Bochum besteht das dem Steinkohlenflötz völlig parallel gelagerte Kohleneisensteinflötz vom Hangenden zum Liegenden aus von Kohlensandstein bedecktem, 10 Zoll mächtigem Schieferthon, 12 Zoll mächtigem, kohlenstoffreichem, knorpeligem Eisenstein, 12 Zoll reicherem und 10 Zoll noch reicherem Eisenstein. Das Liegende ist gleichfalls Schieferthon. Die genannten Eisensteine sind nach Bischof aus einem an Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat sehr reichen und mit vegetabilischem Detritus gemengten Absatz durch Reduction entstanden.

Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

Durch den verschiedenen Gehalt des Sediments an Eisenoxyd oder an vegetabilischen Bestandtheilen erkläre sich der häufige Wechsel der Schieferthon-, Sphärosiderit- und Steinkohlenschichten.

Da auch die Aschen vieler Steinkohlen reich an Eisenoxyd sind, so könnte auch dieses durch Reduction Sphärosiderit gegeben haben; in der That könnten die erdigen Bestandtheile der von Kremers analysirten Steinkohlen durch Reduction ihres Eisenoxyds Kohleneisensteine geben, welche in Beziehung auf ihren Gehalt an kohlens. Eisenoxydul den von Schnabel analysirten sehr nahe kommen. Dieselbe Entstehungsweise gelte auch für die thonigen Sphärosiderite in der Braunkohle.

(1) Vgl. G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1834; Verhandl. des naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. VII, 909; Jahrb. Min. 1854, 78.

		I	II	III	IV	V	VI		VII	VIII	IX	X
a	FeO,CO_2	4,05	—	30,28	—	45,86	—	FeO,CO_2	47,24	77,72	69,99	35,30
	CaO,CO_2	0,34	—	0,35	—	15,29	—	CaO,CO_2	—	1,02	—	0,41
	MgO,CO_2	2,19	—	1,93	—	5,86	—	MgO,CO_2	4,40	2,51	3,67	1,57
	MnO,CO_2	—	—	—	—	3,26	—	MnO,CO_2	—	0,21	0,78	—
	Fe_2O_3	13,99	—	—	—	—	—	SiO_3	—	—	1,92	20,23
	Mn_2O_3	0,66	—	—	—	—	—	Al_2O_3	—	0,77	0,52	8,67
b	SiO_3	51,80	65,76	42,49	76,37	20,75	70,51	Fe_2O_3	7,46	1,30	7,77	7,09
	Al_2O_3	14,71	18,67	6,80	12,22	5,49	18,65	CaO	—	—	0,14	0,48
	Fe_2O_3	2,89	3,67	1,83	3,29	0,83	2,82	MgO	—	—	0,13	0,34
	CaO	—	—	—	—	—	—	HO	4,14	0,92	3,01	5,09
	MgO	0,29	0,37	—	0,23	0,29	0,99	Kohle	35,34	14,61	11,76	20,07
	HO	4,88	6,20	3,26	5,86	2,07	7,03	Kieseliger				
	Alkalien*)	4,20	5,33	—	2,03			Rückstand	0,81	0,93	—	—
								CaO,SO_3	—	0,05	—	0,64
	Summe	100,00	100,00	99,70	100,00	99,70	100,00	Summe	99,39	100,04	99,69	99,89

*) inclusive Verlust.

	XI	XIIa	XIIb	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
SiO_3 . . .	62,37	0,84	15,94	5,23	28,27	0,59	1,39	3,58	5,78	1,91
Al_2O_3 . . .	18,64	0,34	15,94	5,23	28,27	3,95	11,68	11,07	26,14	50,09
Fe_2O_3 . . .	7,82									
FeO . . .	—	—	—	etwas	wenig	wenig	viel	wenig	wenig	—
Fe_2O_3 . . .	—	gleich	weniger	weniger	wenig	gleich	viel	mehr	mehr	—
Al_2O_3 . . .	—	gleich	mehr	mehr	viel	gleich	wenig	weniger	weniger	—
MgO . . .	0,57	Spur	0,12	0,02	0,01	0,06	Spur	0,10	Spur	Spur
CaO . . .	0,12	0,03	—	0,38	0,31	0,09	—	0,20	1,09	0,17
Mn_2O_3 . .	—	—	—	Spur	—	—	—	—	viel	—
S	—	—	—	0,16	0,29	0,57	—	0,48	0,05	—
Alkalien*) .	4,21	0,10	3,70	0,24	7,25	0,03	0,01	0,50	0,20	—
Organ. Subst.	1,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . .	4,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohle . . .	—	98,69	69,92	84,83	40,94	94,71	86,92	84,07	66,74	47,83
Summe . . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) inclusive Verlust.

	XIIa	XIIb	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
A	0,517	0,594	31,765	6,089	19,93	46,267	60,80	74,51	94,17
B	1,251	29,690	7,919	53,560	1,00	0,830	3,00	3,56	0,31
	gelb	grau	roth	weifs	schwarz	roth	roth	roth	
C	98,232	69,716	60,316	40,351	79,07	52,903	36,20	21,93	5,52
A 1. Kohlens. Kalk	35,47	34,375	64,38	27,43	63,11	61,74	63,33	74,20	79,96
	(0,166)	(0,099)	(18,56)	(0,40)	(10,42)	(24,53)	(35,91)	(49,82)	
Kohlens. Magnesia	64,53	65,625	35,62	72,57	36,89	38,26	36,67	25,80	20,04
	(0,302)	(0,189)	(10,27)	(1,04)	(6,09)	(15,206)	(20,79)	(17,32)	

Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

Da die Kieselerde in ihren verschiedenen Formen als Quarz, Chalcedon, Hornstein, ferner der Eisenspath und der Eisenkies, welches die häufigsten Versteinerungsmittel in der Pflanzensubstanz sind, als Pseudomorphosen nach Kalkspath vorkommen, so könnte auch ursprünglich in kohlens.

Kalk umgewandelte Pflanzensubstanz später durch die genannten Substanzen verdrängt worden sein. Auch zeigen die Untersuchungen von versteinertem Holz, dafs mehrere Carbonate zusammen vorkommen können. Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

XI ist die Analyse eines Stücks von dem Wurzelende eines fossilen Baumstamms von der Bexbacher Eisenbahn, der jetzt im Museum in Bonn ist. Seine Zusammensetzung ist mit der des Schieferthons aus dem Steinkohlengebirge in Saarbrücken beinahe identisch.

Folgende Analysen von sogenannten versteinerten Kohlen aus der Steinkohlenformation von Saarbrücken wurden ferner von C. Bischof(1) angestellt; angegeben ist (S. 916) die Zusammensetzung nach Abzug der kohlens. Salze. — *XIIa* Versteinerte und *XIIb* reine Kohle, jene von mattem, diese von muscheligem Bruche, in *einem* Stück, aus dem Flötz Nr. 16 der Grube Altenwald; sie kommt dort streifenweise in ungestörtem Flötze guter Kohlen und ohne irgend eine Beziehung zum Gebirgsverhalten vor; das Hangende und Liegende dieses Flötzes ist Schieferthon. *XIII* Versteinerte Kohle aus der Oberbank vom Heinrichsflötze der Gerhardsgrube. *XIV* Schwarzer Schieferthon aus der Unterbank des Dilsburger Flötzes; er ist eine matte versteinerte Kohle, in welcher mikroscopisch kleine Pünktchen von glänzender Kohle eingesprengt sind; auf den Absonderungsflächen findet sich Eisenkies, theils in dünnen Lagen, theils in einzelnen Parthieen. *XV* Versteinerte Kohle vom Auerswaldflötz in Gersweiler in der Nähe von Sprüngen, ein Gemeng von matter und glänzender Kohle; nur an einigen Stellen ziehen sich erdige, papierdicke, graulichweifse Streifen durch dieselbe. *XVI* Ein ähnliches Vorkommen, wie das vorige, aus dem Flötz Nr. 4 in Altenwald. *XVII* Versteinerte Kohle vom Eugenflötz in Altenwald; matt, mit sparsam eingesprengten glänzenden Pünkt-

(1) G. Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1855.

Kohleneisensteine; versteinerte Kohlen und Baumstämme.

chen; die erdige Masse hat die ganze Kohle durchdrungen, an einzelnen Stellen ist sie aber auch in dickeren Streifen abgesondert. *XVIII* Versteinerte, der vorigen ähnliche Kohle vom Jacobflötz der Redengrube. *XIX* Zusammensetzung des in mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure unlöslichen Theils eines Bergmittels aus dem Tiefbau des Karstenflötz der Steinkohlenformation von Saarbrücken.

Die Analysen wurden mit gröſseren gepulverten Quantitäten der Kohlen vorgenommen, um ein mittleres Verhältniſs zu erhalten. Kohlens. Eisenoxydul findet sich in ihnen, wurde aber als Eisenoxyd bestimmt. Die Schwefelsäure scheint durchgängig von eingesprengtem Schwefelkies herzurühren. In den Analysen wurde diese Säure auf Schwefel reducirt. Das Eisenoxyd, die Thonerde und ganz geringe Mengen Kieselerde, welche die Säure extrahirte, wurden zu den unlöslichen Bestandtheilen addirt. — *A* ist die Menge (in Procenten des untersuchten Fossils) der von mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure ausgezogenen Bestandtheile, *B* die der unlöslichen Bestandtheile (die angegebenen Farben sind die der Rückstände nach dem Einäschern), *C* die der Kohle; *A* 1 ist die procentische Zusammensetzung der kohlens. Erden (die eingeklammerten Zahlen geben die Mengen dieser Erden nach Procenten der Kohlen als Ganzes). Da die nach dem Verbrennen der Kohle erhaltenen Rückstände in denjenigen Proben, welche nur wenig davon enthielten, keine vollständigen Analysen gestatteten, so wurde Thonerde von Eisenoxyd, Eisenoxyd von Eisenoxydul nicht geschieden, durch qualitative Prüfungen wurde aber das ungefähre Verhältniſs bemerkt.

Die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile in *XII a*, *XII b* kommt ziemlich mit der der Schieferthone in der Kohlenformation von Saarbrücken überein. Die Kalk- und Magnesia-Carbonate und das kohlens. Eisenoxydul sind nach Bischof spätere Infiltrationen, deren Ursprung in dem Schieferthon, dem Hangenden der Kohlenlager, zu suchen ist.

Braun- und Rotheisensteine, eisenhaltige Dolomite, Eisenspathe.

Auf diese Analysen lassen wir einige andere folgen, welche Amelung (1) mit Brauneisensteinen, Rotheisensteinen, eisenhaltigen Dolomiten u. s. w. (*A* bis *H*) aus Westphalen, Schnabel (2) mit Eisenspathen und Thoneisensteinen (*I* bis *M*), Fr. Ragsky (3) mit Spatheisensteinen (*N* bis *P*) angestellt hat (vgl. S. 920).

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H* a	*H* b
Fe_2O_3 . .	57,82	66,11	55,52	—	—	—	—	—	—
FeO . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_2O_3 . .	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_3 . . .	28,75	23,36	29,82	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3 . .	9,17	3,05	8,21	—	—	—	—	—	—
CaO . . .	—	—	2,25	—	—	—	—	—	—
MgO . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HO . . .	5,55	7,87	4,79	—	—	—	—	—	—
FeO, CO_2 .	—	—	—	22,81	12,44	4,29	55,80	72,54	74,66
CaO, CO_2 .	—	—	—	44,20	36,94	87,80	1,00	8,86	6,86
MgO, CO_2 .	—	—	—	22,06	22,27	Spur	0,92	8,73	10,08
MnO, CO_2 .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur
S	—	—	—	0,37	0,90	Spur	—	0,02	0,02
PO_5 . . .	Spur	0,005	—	—	—	—	1,96	—	—
Unlösliches .	—	—	—	10,47	27,41	7,98	39,92	9,55	8,97
Summe . .	100,79	100,295	100,09	99,91	99,96	100,07	99,60	99,70	100,54

	I	*K*	*L* a	*L* b	*M* a	*M* b	*N*	*O*	*P*
Fe_2O_3 . .	—	—	—	1,01 †)	—	—	—	—	—
FeO . . .	46,40	44,65	48,86	—	36,00	—	—	—	—
MnO . .	10,50	11,74	2,81	—	—	—	—	—	—
SiO_3 . .	—	—	—	10,10	—	15,93	50,13	28,32	42,40
Al_2O_3 . .	—	—	0,23	3,16	2,82	6,93 *)	6,50	8,75	9,64
CaO . . .	0,12	0,23	—	0,38	2,51	—	—	—	—
MgO . .	3,17	0,20	0,23	0,14	3,74	0,38	—	—	—
HO . . .	—	—	—	—	1,21	—	0,60	0,57	0,68
FeO, CO_2 .	—	—	—	—	—	—	40,18	58,44	42,25
MgO, CO_2 .	—	—	—	—	—	—	1,20	8,23	4,29
CO_2 . . .	38,42	37,09	31,85	—	28,07	0,59††)	—	—	—
Unlösliches .	3,37	5,74	—	—	—	**)	—	—	—
Summe . .	101,98	101,65	84,13	14,79	74,35	23,83	98,61	99,31	99,26

a In Salzsäure lösliche; b in Salzsäure unlösliche Bestandtheile.

*) Mit Eisenoxyd. — †) Manganhaltig. — ††) Kohle. — **) Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor und Verlust.

(1) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., X. Jahrg., 226. — (2) Daselbst, 125; Jahrb. Miner. 1853, 840. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. III, 632.

Braun- und Rotheisensteine, eisenhaltige Dolomite, Eisenspathe.

A ist ein derber und dichter Brauneisenstein aus einem Lager im Gebiete des Nierenkalks bei Marstein, von hellbrauner, rothbrauner und kirschrother Farbe. B Brauneisenstein von der Grube Keller bei Halberbracht, von gelber, brauner, kirschrother bis cochenillerother Farbe, welche ihm ein buntfarbiges Ansehen ertheilt. Er enthält Trümchen eines weifsen Minerals von faseriger Structur, welches aus reiner Kieselerde besteht. C Rotheisenstein von der Grube Südbruch bei Suttrop, westliche Fortsetzung der Lagerstätte Elisabeth. D Eisenhaltiger Dolomit von der Grube Lied bei Meikenbracht im Revier Arnsberg, im frischen Bruch von hellgrauer Farbe, vollkommen späthiger Structur, von zahlreichen Quarztrümchen durchsetzt. Unter der Loupe zeigen sich fein eingesprengte Schwefelkieskrystalle. E Eisenhaltiger Dolomit von Wiemertschlade bei Storkum, im Revier Arnsberg. F Kalkstein von der Grube Glückauf bei Balve im Revier Arnsberg. G Thoniger Sphärosiderit von der Grube Lottchen bei Esshof im Revier Brilon. H Sphärosiderit zwischen Borlinghausen und Willebadessen; a Lichtaschgraue Varietät, mit einem Stich ins Gelbe, spec. Gew. 3,341; b von einer wenig dunkleren Varietät, spec. Gew. 3,343. I Spatheisenstein von der Grube Emma bei Hamm an der Sieg. K Spatheisenstein von der Grube Hoffnung bei Hamm an der Sieg. L Gelber Thoneisenstein von der Versuchsgrube Albert bei Burscheid. M Graublauer Thoneisenstein von der Grube Osterberg bei Andrup ohnweit Ibbenbühren. N, O, P Sphärosiderite aus dem Michaelsschachte zu Brandeisl.

Marmor.

F. Sandberger (1) giebt Mittheilungen über das Vorkommen des Marmors in Nassau vom technischen Standpunkt. Nur der Stringocephalenkalk wird daselbst verarbeitet. In den Cypridinenschiefern giebt es zwar auch Kalksteine, diese sind aber von Schieferflasern durchsetzt und deshalb unbrauchbar. Doch werden sie als hydraulische Kalksteine verwendet. Fresenius untersuchte den Marmor von Villmar, der dem Bergkalk von Lüttich ähnlich ist.

CaO,CO_2	MgO,CO_2	Fe_2O_3 Mn_2O_3 Al_2O_3	SiO_3 Thon, org.Subst.	HO	KO
95,171	1,630	1,38	0,90	0,35	Spur

Kalksteine und Dolomite der Zechsteinformation.

Th. Liebe (2) hat sich mit chemisch-geognostischen Untersuchungen des Zechsteins des Orla-Thales am Südrande des Thüringer Beckens beschäftigt und dabei gefunden, dafs die von B. Geinitz (3) aufgestellte Trennung des Zechsteins überhaupt in einen unteren magnesiafreien oder fast magnesiafreien Zechstein mit *Productus horridus* und *Spirifer undulatus*, und einen oberen magnesiareichen mit *Mytilus Hausmanni* und *Schizodus Schlotheimi* hier nicht durchzuführen ist. Wir zählen die verschiedenen Glieder, mit welchen der Zechstein im Orla-Thale nach Liebe auftritt, von unten nach oben hier auf: *1.* Ein dem Weifsliegenden ähnlicher, aber von diesem durch Magnesiagehalt

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1858, Nr. I, 58. — (2) Jahrb. Miner. 1858, 769. — (3) Jahresber. f. 1852, 966.

Kalksteine und Dolomite der Zechsteinformation.

unterschiedener graugelber, bald harter, bald lockerer und griesiger, im Tiefsten conglomeratischer, versteinerungsleerer Kalk, mit vielen Grauwackebrocken, der nach oben in einen gelben Kalk übergeht. Weifsliegendes und Kupferschiefer fehlen in dem Gebiete ganz. — *2. Spiriferenkalk*, dunkler, nicht sehr harter, graurother Kalk *(A)*, mit *Productus horridus* und *Spirifer undulatus*, welcher letztere von nun an aus den Schichten verschwindet. — *3.* Kohlenschicht, 1 Zoll dicke unreine braunschwarze Kohle. — *4.* Erzführender Kalk, fast gänzlich petrefactenleerer Kalk, mit 2 bis 5 pC. kohlens. Magnesia und Nester von Kupferkies und Malachit enthaltend. — *5.* Unterer Mehlbatzen, ein oft in kleinen Entfernungen wechselndes Gestein, entweder ein härterer dunkler Kalk von fast körnigem Aussehen, oder ein gelber weicher Mehlbatzen mit Kalkspathdrusen, mit undeutlichem *Productus horridus*. — *6.* Versteinerungsreicher, dichter, grauschwarzer, sehr bituminöser Kalk, Astartenkalk von Liebe genannt *(B)*. — *7.* Oberer Astartenkalk, grauer, fast körniger Kalk, der 1 pC. kohlens. Magnesia mehr enthält, als der vorige. — *8a.* Productus-Kalk, graulich-gelb, fast körnig *(C)*. Von nun an verschwinden *Productus horridus* und *Orthothrix lamellosus*. *8b.* Gypse, in Stöcken, meist dicht und massig, selten faserig und krystallinisch, in horizontalen Streifen durch Bitumen gefärbt *(D)*. Durch den ganzen Stock liegen meist linsenförmige Knollen eines rothen Mergels zerstreut *(E)*. Dieser Gyps gehört mit dem Productuskalk in eine Abtheilung, und ist von diesem durch eine zolldicke Schale von mergeliger Beschaffenheit und grauer Farbe getrennt *(F)*. — *9.* Oolith, weifslichgrau, feinkörnig, mit fast krystallinischem Bindemittel. — *10.* Muschelbreccie, körnig-dolomitisch, gelblich, enthält gegen 10 pC. kohlens. Magnesia und schliefst Fahlerz, Kupferkies und Bleiglanz ein. — *11.* Carditenkalk, mit vielen Steinkernen von *Cardita Murchisoni*. Enthält oben 12 und unten 9 pC. kohlens. Magnesia. — *12.* Dolomitischer Kalk, 40 bis 80 Fufs mächtig *(G)*. Dieser Kalk lehnt sich an eine

Kalksteine und Dolomite der Zechsteinformation.

korallenreiche Riffbildung an, die auch die unteren Schichten bis auf die Grauwacke durchsetzt, und deren Gestein in der Nähe weniger, nach oben hin mehr Magnesia enthält. Die Analyse desselben aus den mittleren Theilen *(H)*. Der dolomitische Kalk *(12)* geht allmälig in einen 14 bis 15 pC. kohlens. Magnesia enthaltenden dichten, 30 Fufs mächtigen, grobgeschichteten braungelben weichen Kalk über, ohne Spur von Versteinerungen; oberer Mehlbatzen. — *13.* Oberer Kalkschiefer, graulich-gelb, sehr regelmäfsig geschichtet *(I)*, jüngstes Zechsteingebilde im Orlathal.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
Verbrennliches .	Spur	1,20	0,29	Spur	—	—	0,17	Spur	0,20
Thonerde . . .	Spur	0,24	2,60	—	4,64	5,96	Spur	7,81	4,01
Eisenoxyd . . .	6,69	1,20	3,01	—	9,15	2,09	0,25	—	Spur
Unlösliche Silicate	9,03	2,87	2,31	—	25,62	10,73	0,28	Spur	2,77
Kohlens. Magnesia	8,31	17,65	32,39	0,50	5,51	2,38	18,92	25,06	33,53
Kohlens. Kalk . .	75,97	76,84	59,40	—	52,04	—	80,38	67,13	59,49
Wasser	—	—	—	20,98	3,04	17,07	—	—	—
Schwefels. Kalk .	—	—	—	78,60	—	61,77	—	—	—
Kali	—	—	—	—	Spur	—	—	—	—

C. Liebe ist der Ansicht, dafs der kohlens. Kalk dieser Bildungen sich nicht erst später in Dolomit umgewandelt, sondern dafs die Magnesia sich zugleich mit demselben abgesetzt habe. In den Versteinerungen findet sich keine Magnesia, in den Korallen nur wenig. Der Magnesiagehalt in dem Kalkschlamme des Meeres vermehrte sich in Folge örtlicher Catastrophen, in Folge dessen auch einzelne Thierspecies ausstarben und neue Arten entstanden.

Dolomite der Alpen.

Escher v. d. Linth (1) hat durch H. Landolt den zur Trias (zum Keuper, oberhalb der Lettenkohle) gehörigen Dolomit untersuchen lassen, aus welchem fast alle höheren Kämme und Kuppen des vorarlbergischen Kalkgebirges bestehen. In den meisten Analysen ist nur der Kalk- und Magnesiagehalt angegeben, die anderen Bestandtheile wurden nur bei wenigen Dolomiten bestimmt. Der Rückstand

(1) Geolog. Bemerk. über das nördliche Vorarlberg, Zürich 1853, 22.

derselben beim Auflösen in Salzsäure betrug gewöhnlich 3 bis 5 pC. Aus den gleichen Streifen stammen : aus dem südlichsten die Stücke *8*, *9*; aus dem nordwärts folgenden die Stücke *2*, *3*, *4*, *5*; und sie sind in geringer Entfernung von einander geschlagen. Aus einem dritten Streifen stammen die Stücke *6*, *7*, *10*, *11*, *12*, *13*, *14*. Dolomite der Alpen.

	1	2 a)	3	4	5	6	7	8	9 b)	10	11	12	13	14
Spec. Gew.	2,840	2,819	2,850	2,853	2,851	2,737	2,828	2,838	2,849	2,829	2,847	2,847	2,841	2,843
MgO, CO_2	30,26	37,70	39,12	18,02	36,51	12,23	49,37	42,73	33,00	37,78	40,81	46,30	33,58	42,09
CaO, CO_2	66,28	54,51	53,84	81,19	62,22	84,47	49,89	52,69	62,65	55,09	52,39	47,97	62,22	52,19

a) enthielt 4,39 pC. Unlösliches. — b) enthielt 1,56 pC. Thonerde und Eisenoxyd, 0,60 Unlösliches.

1) Dolomit nördlich von Kren, Thannheimthal, am Absteigen vom Kühthal-Pafs. Heller und dunkler gelblich-grau, brecciös, sehr klüftig und durchsetzt von zahlreichen Aederchen weifsen Kalkspaths. Braust mit Säuren schwach, nur auf den Aederchen anhaltend. — 2) Nördlich von Madau im Alperschonthal, südlich von Lend. Grau, dicht, in scharfkantige unregelmäfsige Bruchstücke zerspringend, von Kalkspathäderchen durchzogen. — 3) 1/2 Stunde unterhalb Madau, dunkelblaugrau, dicht, mit Kalkspathäderchen. — 4) 35 Minuten unter Madau, dunkelgrau, sehr feinkörnig mit feinen weifsen Aederchen. Braust fast gar nicht mit Säuren. — 5) 3/4 Stunden unter Madau, an der Mündung des Grieselbachs, grau, dicht bis höchst feinkörnig, mit weifsen Aederchen. Braust fast gar nicht mit Säuren, auch die Aederchen nicht. — 6) Unterhalb Warth, Thalenge gegen Ellenbogen hinab, wahrscheinlich aus der oberen Masse des Dolomits, grau, feinkörnig. — 7) Mädeles-Pafs zwischen dem Iller- und dem Lechthale. — 8) 10 Minuten südlich von Zürs am Weg nach Stuben, Vorarlberg. Ist Nr. 7 ähnlich, nur etwas hellergrau. — 9) Südlich vom Kühjoch-Pafs, ob Schnan, Arlbergpafs. Hellgrau bis weifslich, sehr klüftig, feinkörnig, zeigt kein Aufbrausen. — 10) Oestlich von der Hornabchmühle im Lechthal. Hellgraulich, etwas ins Gelbliche übergehend, feinkörnig; Oberfläche gelblich, braust nicht. — 11) Herrschende Geschiebe im Schwarzwasser, Lechthal, grau, dicht bis äufserst feinkörnig, braust fast nicht. — 12) Anstehend, östlich vom Schwarzwasser, Lechthal. Dunkelgrau, höchst feinkörnig, braust schwach, durchzogen von weifsen, nicht brausenden Aederchen. — 13) Westufer des Vilsalp-Sees, nördliche Hälfte. Hellgraulich, sehr feinkörnig, zäh, mit einzelnen gröfseren weifsen Spathkörnchen, die mit Säure nicht brausen. — 14) Ostufer des Vilsalp-See's, Verlängerung des Geishorns, nördliches Tyrol. Hellgraulich, dicht, zäh mit gelblicher Oberfläche, durchsetzt von feinen geradlinigen weifsen Aederchen, die allein mit Säuren aufbrausen.

Planta u. Kekulé (1) untersuchten *A* (S. 924) einen schieferigen (spec. Gew. 2,72), *B* einen blätterigen (spec. Gew. 2,69) Kalkstein von Zizers im Canton Graubünden, welche Lager im Flysch bilden und zu Luft- und Wasser-Mörtel dienen (*a* ist der in Salzsäure lösliche, *b* der unlösliche Antheil).

Einen Alpenkalk von St. Wolfgang in Oberösterreich untersuchte Ferstl (2); Dolomite aus den Salzburger Alpen V. Lipold (3); glimmerhaltigen dolomitischen Kalkstein

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 366; J. pr. Chem. LXI, 383; Pharm. Centr. 1854, 73. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. I, 152. — (3) Daselbst, 1853, Nr. IV, 828.

Dolomite der Alpen. aus der Serpentinformation von Adolfsthal bei Krumau in Böhmen C. v. Hauer (1); es sind nur die analytischen Resultate, ohne genauere Angabe über das untersuchte Material, mitgetheilt.

Völckel (2) theilte die von Schibler ausgeführte Analyse des hydraulischen Kalks von Günsberg bei Solothurn (*C*) mit.

		CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	MnO u. Mn_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	zusammen
A	a	77,72	0,84	1,49	0,09	0,25	—	—	80,39 pC.
	b	—	—	—	—	0,48	0,97	16,79	18,24 „
B	a	55,59	1,15	2,75	Spur	1,23	—	—	60,72 „
	b	—	—	—	—	1,76	0,41	35,23	37,40 „
C		70,25	0,83	1,48	—	4,65	—	19,99	97,20 „

A und B enthielten auch Wasser (A 0,54 pC.) und Spuren von Chlormetallen, schwefels. u. phosphors. Salzen. — In C war noch etwas Wasser und eine kleine Menge organischer Substanz enthalten.

L. Rivier und Fellenberg (3) haben das dolomitische Gestein untersucht, aus welchem die jodführende Quelle von Saxon im Wallis (vgl. S. 714 f.) entspringt. Es ergaben 100 Th. mit kochendem Wasser ausgezogenes Gestein :

CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_3	CO_2	HO	NaO	KO	Verlust
29,5	15,3	0,7	0,1	7,2 *)	38,6	8,6			

*) 0,2 in Verbindung und 7,0 Quarz.

Das Jod findet sich hauptsächlich in gewissen weicheren Parthieen des Gesteins, von rosenrother oder Orangefarbe, und zwar scheint es darin als Jodkalium vorzukommen. 1000 Th. dieser Masse gaben an siedendes Wasser ab :

J	Cl	CaO	MgO	NaO u. etwas KO	SO_3
1,560	0,015	0,738	0,272	0,862	Spuren

Conglomerat im Dachsteinkalk. Ein conglomeratartiges Gestein, welches Gänge im Dachsteinkalke bildet, zwischen der Gjaid- und Modereckalm, wurde von C. v. Hauer (4) analysirt. Es bestand aus 83,95 pC. in Säuren löslichen (*a*) und 15,53 pC. in Säuren unlöslichen Theilen (*b*), und in 100 Th. aus :

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 828. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 127. — (3) Bull. de la Société Vaudoise des Sciences natur., Nr. 28, Tom. III, 1852 à 1853; J. pr. Chem. LIX, 312. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, Nr. IV, 831.

a			b		
SiO_3	Al_2O_3	CaO	Al_2O_3	FeO,CO_2	CaO,CO_2
81,89	2,06 *)	Spur	1,29	2,07	12,17

*) mit Spur von Eisenoxyd.

Ein dem Muschelkalk angehöriger grauer krystallinischer Kalkstein *A*, der in Bruchstücken in der Nähe des Basaltes des Steinsbergs bei Sinsheim (vgl. S. 903) vorkommt, ferner ein ziegelrother Kalkstein *B* von muschligem Bruche, welche auch in einander übergehen, ferner ein dem Kieselschiefer ähnliches Gestein *C*, das möglicherweise ein umgewandelter Keupersandstein ist, von demselben Fundorte, wurden von Sack (1) im Laboratorium von Bunsen untersucht. Muschelkalk.

	Sp. G.	CaO	CO_2	SiO_3	Al_2O_3	MgO	NaO / KO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	HO
A	2,5278	40,6798	25,2777	17,9328	1,4417	0,7874	3,3228	8,4285	—	2,1293
B	2,6263	44,7006	35,1531	5,7707	1,9363	0,0764	1,2929	9,5414	Spur	1,5286
C	2,7217	5,4250	—	56,6250	16,6625	0,1750	2,6555	17,2500	—	1,2070

Hausmann (2) hat die dolomitischen Gesteine, nämlich eigentlichen Dolomit, Eisenbitterkalk und Bitterkalkmergel vom Hainberge bei Göttingen beschrieben, die daselbst und an anderen Punkten des nördlichen Deutschlands in den unteren und mittleren Lagen des Muschelkalks auftreten. Der Dolomit wurde unter Wöhler's Aufsicht von Weeren untersucht. Er bestand aus 18,71 pC. in Salzsäure unlöslichem Rückstand *A* und 81,29 in Salzsäure löslichem Antheil *B*.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	NaCl	HO	Org. Subst.	Verlust
A	9,28	7,25	0,12	—	—	—	—	—	—	2,06
B	—	1,47	—	46,85	30,02	1,63	0,01	0,87	0,44	

Der Verlust von 2,06 pC. rührte wahrscheinlich von einem Alkaligehalt des Thons her. Hausmann hält die ganze Dolomitmasse und den Eisendolomit für eine Pseudomorphose des Trochitenkalks, welcher nach einer ebenfalls im Göttinger Laboratorium angestellten Analyse von A. Seyfert bestand aus

(1) G. Leonhard's Beiträge zur mineralogischen u. geognostischen Kenntnifs des Grofsherzogthums Baden, Stuttgart 1853, I, 87. — (2) Götting. gelehrte Anzeigen, 1853, 177; Pharm. Centr. 1853, 904; Instit. 1854, 83.

Muschelkalk.

CaO,CO_2	MgO,CO_2	Thon	Fe_2O_3 Alkalien
94,25	4,52	4,52	1,20

und glaubt, dafs nicht eine blofse Auslaugung von kohlens. Kalk durch kohlensäurehaltiges Wasser die Dolomitisirung bewirkt haben könne, da dagegen der zu geringe Gehalt des Trochitenkalks an kohlens. Magnesia spreche, sondern vielmehr eine Einwirkung von heifsen aufsteigenden, kohlens. Magnesia enthaltenden Quellen, welche ebenfalls wenigstens einen Theil des kohlens. Eisenoxyduls geliefert haben. Diese Einwirkung war vielleicht im Zusammenhang mit der Hebung und Aufrichtung der Muschelkalk- und Keuperschichten zur Seite einer Spalte, die den Hainberg trifft.

Jurakalkgesteine.

Buckman (1) giebt an, dafs die auf dem Cornbrash von Gloucestershire und einem Theile von Wiltshire gewonnene Erndte, z. B. von Waizen, sich zu der auf dem unteren Oolith und Hauptoolith verhalte wie : 25 : 15 : 20, und so bei den übrigen Getreidearten, und er veranlafste deshalb Völcker, diese Gesteine zu untersuchen. Nach dessen Analysen ist der Cornbrash am reichsten an Gyps und Phosphorsäure. *A* Unterer Oolith, *B* Hauptoolith, *C* Cornbrash.

	CaO, CO_2	MgO	CaO, SO_3	Al_2O_3	PO_5	Lösl. SiO_3	Unlös. Sand	Alkalien
A	89,20	0,34	0,09	4,14	0,06	2,75	3,27	nicht bestimmt.
B	95,346	0,739	0,204	1,422	0,124	1,016	0,533	
C	89,195	0,771	0,241	2,978	0,177	1,231	4,827	

Kalkstein aus der Kreideformation. Schwimmsteine.

Von der Marck (2) hat weifse kreideartige Gesteine aus einem Kieslager in der Gegend von Hamm untersucht, die bisweilen Feuersteine im Innern haben und deren Substanz den bekannten Rinden der Feuersteine ähnlich ist, welche ebenfalls in grofser Menge in dem Kiese vorkommen. Sie enthielten *A* in Salzsäure lösliche (fast nur kohlens. Kalk), *B* in Salzsäure unlösliche Bestandtheile (Kieselerde) :

(1) Instit. 1854, 52. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., 1853, 3. u. 4. Hft., 385.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A	26,3	48,0	67,5	10,2	9,58	7,4	98,5	58,8	66,4	55,0	95,5	4,5	50,0	97,5
B	73,7	52,0	32,5	89,8	90,47	92,6	1,5	41,2	33,6	45,0	4,5	95,5	50,0	2,5

Kalkstein aus der Kreideformation. Schwimmsteine.

1. Weifse, durchaus erdige Masse. — 2. Der vorigen ähnlich. — 3. Graulichweifsliche Masse, welche einen schwarzen Feuersteinkern umgiebt. — 4. Grauweifse concentrisch gestreifte, ziemlich harte Rinde eines grauröthlichen trüben Feuersteins. — 5. Kreideweifse weiche Rinde (s. Analyse I a unten) eines schwarzen Feuersteins (s. Analyse I d unten) — 6. Zerfressene weifsgraue Rinde eines grauen Feuersteins. — 7. Kreideweifse weiche Masse, offenbar weifse Schriftkreide (zur Vergleichung s. Nr. 14). — 8. Gelblich - weifse weiche lockere Masse. — 9. Erdige, rein weifse Rinde eines Feuersteins. — 10. Eine ähnliche Rinde. — 11. Derbe weifse Masse mit fast muschligem Bruch. — 12. Rinde eines Feuersteins von Hamm. — 13. Weifse sandige Rinde eines Feuersteins aus der Maestrichter Kreide. — 14. Schriftkreide, wie solche im Handel vorkommt.

Stücke von *2*, *5*, *6*, *9* und *14* scheiden in der salzs. Lösung Flocken aus, in welchen man unter dem Mikroscope derbe Kieselröhren und Bruchstücke von sonstigen Kieselpetrefacten wahrnimmt. Die Wände der Röhren waren durch Kieselsäure körnig inkrustirt. In der Lösung von *11* blieben keine Kieselröhren, sondern ein sandiges feines Pulver von Kieselsäure zurück.

Die Untersuchung einiger solcher Massen ergab folgende Resultate :

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO	MgO	CaO, PO_5	KO	HO	Summe
Ia	88,63	0,74	—	8,26	0,18	0,90	—	0,09	0,12	1,08	100,00
b	2,11	7,80	—	86,86	1,97	—	—	0,91	Spur	—	99,65
c	97,71	—	—	—	—	1,00	—	—	0,10	1,19[1])	100,00
d	97,01	0,76[2])	—	—	—	0,66	—	—	0,50[3])	1,16	100,09
II	90,03	Spur	—	2,43	2,80	—	—	—	0,17[4])	4,00[1])	99,48
III	95,13	Spur[2])	—	—	—	0,78	0,15	—	0,08[4])	4,00[1])	100,14
IV	4,500	1,450	0,825	92,915[5])	—	—	—	—	0,310		100,00
V	1,04[6])	0,50		94,71	1,87	—	—	—	—	1,60[1])	99,72

1) und organ. Subst. 2) und Thonerde. 3) und Natron. 4) Natron und etwas Kali. 5) mit Spuren von MgO, CO_2. 6) und Sand.

I. Feuerstein und dessen Rinde aus dem Kieslager des Westberges bei Hamm. a) die weiche, weifse abfärbende Rinde, spec. Gew. 2,3596; b) der in Salzsäure lösliche Antheil (9,5 pC.); c) der in Salzsäure unlösliche Antheil derselben (90,47 pC.); d) der innere unverwitterte schwarze feste Feuersteinkern; spec. Gew. 2,5929. — II. Schwimmstein aus den Eocenschichten des Pariser Beckens. — III. Feuerstein des Pariser Schwimmsteins. — IV. Masse 11 (s. oben). — V. Kreidetuff vom Petersberge bei Maestricht.

Es war Berzelius's (1) und ist auch G. Bischof's (2) Ansicht, dafs der Schwimmstein der Pariser Ecoenformation aus dem Feuerstein durch Zersetzung des letzteren hervorgegangen sei, und zwar durch Wirkung einer kalihaltigen

(1) Berzelius' Jahresber. XXI, 187. — (2) Bischof's Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie, II, 1266.

Kalkstein aus der Kreideformation. Schwimmsteine.

Flüssigkeit auf den kiesels. Kalk des Feuersteins. Aus v. d. Marck's Untersuchungen ergiebt sich dagegen, dafs der Alkaligehalt in den Schwimmsteinen des Pariser Feuersteins, so wie in den oben analysirten Schwimmsteinen der Kreideformation zwar gröfser ist, als der der Feuersteine, dafs aber der Kalk- und Magnesiagehalt des Schwimmsteins vielmal gröfser ist, als in dem dazu gehörenden Feuerstein, und dafs also nicht wohl ein Austausch der Kalkerde gegen Kali die Veränderung hervorgebracht haben kann. Er betrachtet sie vielmehr als Kreide, in welcher die Feuersteinbildung durch Substitution von Kieselerde für weggeführten Kalk begonnen hat, und die Feuersteine als Verdrängungspseudomorphosen der Kieselerde nach Kreide, einschliefslich der in ihr vorkommenden organischen Reste. Ganz anders verhalten sich die eigentlichen Verwitterungsrinden der Feuersteine. Sie sind noch ziemlich hart, obgleich glanzlos, weifs-gelblich, und erstrecken sich in der Regel mit scharfer Abgrenzung bis eine Linie tief in die Feuersteinmasse; selten sind sie ganz mehlig. Die Analyse einer solchen Verwitterungsrinde *A* eines Feuersteins aus der Ackerkrume bei Oelde, so wie des dazu gehörenden Feuersteins *B* ergab :

	SiO_3	Fe_2O_3	CaO,CO_2	MgO,CO_2	NaO †)	Wasser und org. Subst.	Summe
A	96,65	0,78 *)	0,64	0,20	0,43	1,40	100,10
B	97,11	0,83 *)	0,85	0,06	0,16	1,12	100,13

*) mit etwas Thonerde †) mit etwas Kali.

Die Untersuchung eines durchaus verwitterten Feuersteins auf Alkalien ergab 0,07 pC., die Verwitterungsrinde eines andern 0,14 Alkalien. Constant ist also in den verwitterten Feuersteinen die Zunahme der Alkalien und des Wassers, und die Verwitterung besteht bei ihnen in einer Wegführung von Kieselerde, Aufnahme von Wasser, so wie der Zerstörung des organischen Farbstoffes und vielleicht auch Zunahme des Alkaligehalts.

Hippuritenkalk.

Hawranek (1) untersuchte einen sandigen Mergel vom Hennarkogel, (*A* in Säuren lösliche, *B* in Säuren unlösliche Theile); ferner einen Hippuritenkalk von Schrickpalfen, (*C* in Säuren lösliche, *D* in Säuren unlösliche Theile). Beide Orte liegen in der Gosau.

Septarien; Kieselkalk.

Von der Marck (2) analysirte Septarien aus einem der Kreideformation aufgelagerten Mergel von Killwinkel bei Hamm *E*, ferner Kieselkalk von Dannerod bei Homberg in Kurhessen *F*, und einen tertiären Kieselkalk von Adelaide in Süd-Australien, leichte, poröse, kalkig-kieselige Masse mit zahlreichen chloritischen Körnchen *G*.

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	MgO	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	NaO	Verlust	Unlösl.	Summe
A	50,52	—	2,16	—	3,69	2,14	—	0,53	—	58,51
B	—	—	5,92	30,30	1,97	2,77	—		—	40,96
C	79,55	0,29	—	—	2,07	—	0,12	0,35	—	82,03
D	—	—	—	12,92	0,94	3,76	—		—	17,62
E	98,75	0,33	—	—	—	—	—	—	0,85 [1])	99,93
F	94,40	0,20	—	2,00	1,70 [2])		—	1,70 [3])	—	100,00
G	25,80	0,96	—	—	1,94		—	—	70,95 [4])	99,65

1) Thon und Kieselerde. — 2) mit etwas Manganoxyd. — 3) Wasser und organische Substanz. — 4) Kieselerde und Chloritkörner.

Dolomit als Quellabsatz.

J. T. Johnston (3) beschreibt einen Dolomit als Ablagerung einer Quelle bei dem Dorfe Neesham, am nördlichen Ufer des Flusses Tees in England. Dieser Kalkstein hat die Farbe, das Aussehen und die poröse Structur der Dolomite der Grafschaft Durham, und enthält eben so viel Magnesia. Johnston knüpft daran Betrachtungen über die Entstehung der Dolomite überhaupt.

Gypserde.

Eine von Fr. Ragsky (4) untersuchte Gypserde von Obernetschitz in Mähren bestand aus :

HO	CaO,SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO,CO_2	SiO_3	MgO	Summe
11,1	15,9	5,8	41,4	5,3	15,4	4,8	99,7

Goldsand.

K. Zerrenner (5) hat im Goldsande von Oláhpian in Siebenbürgen gefunden : Platin, Kupfer, gediegen Blei (6),

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 372; Pharm. Centr. 1853, 848; J. pr. Cem. LX, 443. — (2) Verhandl. des naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl., 1853, 3. u. 4. Hft., 407. — (3) Instit. 1854, 35. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, IV. Jahrg., Nr. III, 682. — (5) Wien. Acad. Ber. XI, 462; Jahrb. Miner. 1854, 68. — (6) Vgl. oben S. 775.

alles kaum spurenweise, doch letzteres in etwas gröfserer Menge. Zu den bekannten übrigen Gemengtheilen des Seifengebirges kommen noch Cyanit und Feldsteinporphyr.

Diamantsand. A. Damour (1) hat eine Diamantseife aus der Provinz Bahia auf die in ihr vorkommenden Mineralien untersucht, und dieselben nach der Handscheidung nach dem Gewichte bestimmt. Der Sand war einmal an dem Gewinnungsort gewaschen worden. Er fand darin :

	Grammen		Grammen
Quarzgerölle in verschied. Dicke	6,9000	Uebertrag	165,9890
Quarz in sehr feinen Körnern	116,1200	Wasserhaltige phosphors. Thonerde und Kalkerde	1,6150
Schwarzes Mineral (Feijaô) in kleinen Geschieben	40,4100	Wasserhaltige phosphors. Yttererde in krystallinischen Fragmenten	0,2100
Rother Orthoklas	0,1470	Kiesels. Yttererde in Körnern	2,1330
Rutil	1,8000	Magneteisen	0,0210
Brookit	0,1070	Gold	0,0075
Anatas	0,0810		169,9755
Zirkon in glashellen Krystallen	0,0720		
Diaspor in krystallinischen Blättern und Körnern	0,3520		
	165,9890		

In demselben Sande findet sich neben dem reinen Diamante auch noch unreiner schwarzer, grauer oder brauner, krystallisirter Kohlenstoff, in dem Handel als Carbon bekannt (vgl. S. 774).

Der Feijaô, der nach Damour ein gemengtes Gestein bildet und an jenem Orte als Zeichen für die Gegenwart des Diamantes betrachtet wird, ist von matt schwarzer Farbe und kommt immer in amorphen und abgerundeten Körnern vor. Er ritzt schwach Glas; sein spec. Gew. ist 3,082, er bläht sich vor dem Löthrohr auf, schmilzt zu einer braun-schwarzen Schlacke; Salpetersäure, Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen ihn nicht an. Damour fand ihn zusammengesetzt aus 35,72 Kieselerde, 10,14 Borsäure (durch die Differenz bestimmt), 26,75 Thonerde, 16,82 Eisenoxydul, 3,65 Magnesia, 3,86 Natron, 0,60 Titansäure, 2,46 Wasser und flüchtige Stoffe.

(1) Instit. 1853, 77; Jahrb. Miner. 1853, 597.

Hinsichtlich der übrigen der genannten Mineralien verweisen wir auf den mineralogischen Theil dieses Jahresberichtes.

Meteorsteine.

Boguslawski (1) hat einen reichhaltigen zehnten Nachtrag zu Chladni's Verzeichnisse der Feuermeteore und herabgefallenen Massen geliefert.

Anf dem Gute Wolfsmühle, etwa 1 Meile von Thorn, finden sich Eisenerze, die beim ersten Anblick Braun- und Gelbeisensteinen gleichen, im Innern aber wie halb geschmolzen aussehen, und nach dem theils dichten, theils porösen und blasigen Zustande der Masse die Vermuthung aufkommen lassen, dafs man es mit einem Eisenerz zu thun habe, dessen Reduction durch einen metallurgischen Procefs versucht worden sei. Dabei finden sich auch poröse, lavaartige und verschlackte, verglaste, den gewöhnlichen Eisenfrischschlacken täuschend ähnliche Massen. Die noch nicht vollständig verschlackten Massen zeigen eine innige Vermengung von regulinischem Eisen mit einer schlackenartigen Substanz, die nur theilweise ein verschlacktes Ansehen darbietet und theilweise aus einem nicht verschlackten, bläulichen, zuweilen lauchgrünen Mineral besteht. Karsten (2), der diese Eisensteine beschrieben, glaubt, dafs dieselben einen meteorischen Ursprung haben, und wird darin durch einige Stücke bestärkt, bei welchen das regulinische Eisen und die steinigen Massen noch in ihrem ursprünglichen Zustande zu sein scheinen und in welchen das erstere in den feinsten Zacken und Aesten mit einem licht bläulich-weifsen Gestein innig verwebt ist. Obgleich dieselben am meisten mit der Pallas'schen Masse übereinstimmen, so unterscheiden sie sich doch von derselben gerade durch das innige Gemenge, so dafs eine mechanische Trennung des metallischen und des steinigen Bestandtheils kaum möglich ist. Kein Hüttenprocefs könne eine

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, 1, 358. — (2) Berl. Acad. Ber. 1853, 30; Pharm. Centr. 1853, 198; J. pr. Chem. LIX, 14; Jahrb. Miner. 1853, 344; Instit. 1853, 262.

Meteorsteine. solche Beschaffenheit hervorrufen, ganz abgesehen davon, dafs in der Gegend von Thorn nie Eisenhüttenanlagen gewesen seien. Das Erz kommt in einzelnen 2 bis 3 Fufs langen, 3 bis 6 Zoll breiten und 2, 3 und mehr Zoll dicken Schollen fast auf dem ganzen Areal von Wolfsmühle unter der Erddecke vor. An einer Stelle sind die Schollen 2 bis 3, ja bis 6 Fufs mächtig über einander geschoben, und man kann schon jetzt, so weit die Untersuchung sich erstreckte, das Gewicht der gefallenen Massen auf 20,000 Centner veranschlagen. Karsten spricht die Ansicht aus, dafs dieser Meteormassenfall vielleicht mit einem Ereignifs zusammen falle, wovon in Sebastian Münster's Cosmographie Nachricht gegeben wird. Hiernach soll am 9. Januar 1572, Abends 9 Uhr, in Thorn ein von einem heftigen Ungewitter begleitetes Erdbeben stattgefunden haben, wobei es zehnpfündige Steine gehagelt, die viele Leute todt geschlagen hätten. — Die unveränderte Meteormasse im Zustande des feinsten Pulvers, aus welchem die Eisentheilchen sorgfältig mit dem Magnet ausgezogen wurden, besteht aus 54,75 pC. Meteoreisen und 45,25 Meteorstein. Das spec. Gew. des Eisens war 7,0035 und das des Steins 2,9995. Die ganz verschlackte Masse hat ein spec. Gew. von 3,1088. Das regulinische Eisen in den theilweise veränderten Massen erscheint nicht mehr zackig, sondern blätterig, und das spec. Gew. sinkt von 7,0033 auf 6,6222 herab. — Das Eisen ist activ; bei der Anwendung von Salzsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff, der von beigemengtem Schwefeleisen herrühren mufs, das aber selbst mit der Loupe nicht sichtbar ist. Es ist ganz rein und enthält nur zweideutige Spuren von Mangan. Das Eisen aus den theilweise veränderten Massen enthält unbestimmbare Mengen von Kohle und Schwefel, und eine bedeutende Menge von Silicium, so dafs es mit Salzsäure zuweilen gelatinöse Auflösungen bildet. — Der unveränderte bläulich-weifse Meteorstein ist in Salzsäure und Königswasser unauflöslich. Er besteht in 100 Th. aus :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	BeO	MgO
37,55	44,23	17,50	0,53	0,06	0,10	0,08

Meteorsteine.

Diefs giebt ein Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 =$ 1 : 3,967 : 3,821, und führt zu der Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 2 Al_2O_3, SiO_3. Es ist kein Mineral von dieser Zusammensetzung bekannt. (Es wäre indessen nicht unmöglich, dafs das Mineral ein in der Zersetzung begriffener Anorthit wäre. Der Anorthit enthält diese Quantität Kalk nebst etwas Alkali und hat obiges Sauerstoffverhältnifs — 1 : 3 : 4. Es könnte bei der Verwitterung basisches Alkali-Silicat ausgetreten sein, unter Zurücklassung des Kalks, und hätte sich hierdurch die Kieselsäure vermindert und die Thonerde relativ vermehrt. Da ferner bei der Analyse gewöhnlich etwas Kieselsäure bei der Thonerde bleibt, so wird diese Ansicht hierdurch unterstützt.) — Aus der vollständig verschlackten Meteormasse läfst sich durch Wasser eine höchst unbedeutende Menge Schwefelsäure ausziehen, welche an oxydirtes Eisen gebunden ist. Die Schlacke löst sich leicht und gelatinirend in Salzsäure auf, und enthält das Eisen im Zustande des Eisenoxyduls oder als schwarzes Eisenoxyd. Sie bestand in 100 Th. aus:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	FeO	MgO MnO BeO
19,05	18,88	5,44	56,67	0,01

und ist also eine überbasische Schlacke, indem sich der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Base wie 9,83 zu 24,5 verhält. Das Verhältnifs ist ein ganz zufälliges und hängt davon ab, ob die auf der Erdoberfläche sich bildende Schlacke noch Gelegenheit fand, Kieselerde aus dem Sande aufzunehmen.

Aus dem Stein von der theilweise veränderten Meteormasse läfst sich durch Wasser ebenfalls schwefels. Eisenoxyd ausziehen. Dieser Stein ist ein sehr veränderliches Gemenge von verschlackter und von unveränderter Meteormasse, und enthält aufserdem noch veränderliche Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, welche als neue Producte der Einwirkung der durch die Blasenräume einge-

Meteorsteine. drungenen atmosphärischen Feuchtigkeit auf die theilweise geschmolzene Masse in zunehmender Bildung begriffen sind.

P. Partsch (1) hat über den bereits im Jahresber. f. 1852, 988 berührten, höchst interessanten Meteorsteinfall von Mezö-Madaras in Siebenbürgen berichtet und Auszüge aus den darüber amtlich aufgenommenen Urkunden mitgetheilt. Eine Anzahl von Exemplaren dieser Steine, unter andern ein 18 Wiener Pfund schweres Stück, ist nach Wien gekommen. Die Steine gehören in die Abtheilung der an Nickeleisen reichsten Meteoriten und zeigen die nächste Verwandtschaft mit dem Meteorstein von Seres in Macedonien. Mezö-Madaras liegt in 41° 95′ östlicher Länge von der Insel Ferro, und unter 46° 37′ nördlicher Breite.

Eine 178 Pfund schwere Meteoreisenmasse vom Löwenflusse im grofsen Namaqualand in Südafrika, wo noch weitere Massen lagern, ist in Besitz von Ch. U. Shepard (2) gekommen und von diesem untersucht worden. Die Fundstätte war auf tertiären Thonmergelschichten, und da die Eisenmasse eine fast unoxydirte Oberfläche hat, so mufs sie entweder kürzlich gefallen sein oder aus der Tertiärzeit stammen und in dieselbe eingeschlossen gewesen sein (wobei aber wohl an die so trockene Atmosphäre jenes Landes zu erinnern ist). Das spec. Gew. war 7,45; die Widmanstätten'schen Figuren glichen auf's Genaueste denen des Eisens von Lenarto und Elbogen. Das Eisen war nicht passiv, und bestand aus 6,70 pC. Nickel und 93,30 pC. Eisen mit Spuren von Phosphor, Schwefel, Zinn und Kali?.

Ch. U. Shepard (3) hat in dem Meteoreisen von Ruff's-Mountain (4) in Süd-Carolina ein fixes Alkali entdeckt, wahrscheinlich kohlens. Kali, obgleich möglicherweise auch kohlens. Natron zugegen sein konnte. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Kalium als eine Legirung

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 674; Pharm. Centr. 1854, 203; Pogg. Ann. XCI, 672. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 1; Jahrb. Miner. 1853, 473; J. pr. Chem. LVIII, 325. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 5; Jahrb. Miner. 1853, 474. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 825.

mit andern Metallen vorhanden ist; überhaupt scheinen ihm Höhlungen, die er in mehreren Meteoreisenmassen fand, und welche zum Theil mit der Oberfläche communicirten, zum Theil leer und in einem Falle mit einem nicht näher untersuchten braunschwarzen Pulver erfüllt waren, auf ein gelegentliches und zerstreutes Vorhandensein von andern Elementen, als den gewöhnlichen, in den Eisenmassen hinzudeuten. Meteorsteine.

Das Meteoreisen von Cosby's Creek in Tennessee (1), welches grofse Aehnlichkeit mit dem Eisen von Arva in Ungarn hat, wurde von C. A. Joy (2) untersucht. Es ist an der Oberfläche in leicht zerbröckelnden Brauneisenstein verwandelt, in welchem sich häufig zum Theil ziemlich grofse, gelblichweifse, völlig metallisch glänzende und biegsame Blätter von Phosphornickeleisen (Schreibersit, Dyslitit Shepard's) befinden. Nach dem Aetzen einer polirten Fläche zeigte das Eisen eine ausgezeichnete feinlinige, parallele Streifung. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand dieses Eisens, welcher 3,21 pC. betrug, besteht aus Phosphornickeleisen, Graphit und Quarz, von denen nur die beiden letzteren quantitativ bestimmt wurden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung dieses Meteoreisens :

Fe	Ni	Co	P	Cu Sn	Mn	C*)	SiO_3 †)	S	Summe
91,635	5,846	0,809	0,195	0,219	0,092	0,798	0,079	?	99,673

*) Graphit. — †) Quarz.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1311. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 39; J. pr. Chem. LX, 62.

Berichtigungen.

Seite 82, Zeile 3 von oben lies Regnault (Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 87) *statt* Regnault (2).

Seite 183 in dem Citat lies XI *statt* X.

Seite 642, Zeile 21 von oben lies S. 572 *statt* S. 512.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Best.	„	Bestimmung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Bild.	„	Bildung.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Const.	„	Constitution.	Unters.	„	Untersuchung.
Darst.	„	Darstellung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.